p. 162 - pr. optica

UNIVERSITATEA DIN BUCUREŞTI
FACULTATEA DE FIZICĂ

MIHAI COJOCARU

METODE EXPERIMENTALE ÎN FIZICA POLIMERILOR

BUCUREŞTI, 1988

UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI
FACULTATEA DE FIZICĂ

MIHAI COJOCARU

Bogdan Munteanu

METODE EXPERIMENTALE ÎN FIZICA POLIMERILOR

BUCUREȘTI
- 1988 -

CAPITOLUL I

FRACTIONAREA POLIMERILOR

Ca metodă experimentală în fizica polimerilor, fracţionarea urmăreşte separarea compusului macromolecular polidispers în fracţii cît mai omogene faţă de masa moleculară.

Stabilirea, pe baza datelor obţinute la fracţionare, a caracterului distribuţiei după masa moleculară are o deosebită însemnătate practică deoarece de forma acesteia depind multe dintre proprietăţile fizico-mecanice ale polimerilor.

După modul cum rezolvă problema, metodele de fracţionare cunoscute pot fi încadrate în două categorii:

- m e t o d e p r e p a r a t i v e, care dau, efectiv, mici cantităţi de polimer sub forma unor fracţii mai omogene în raport cu masa moleculară decît polimerul de la care s-a plecat şi

- m e t o d e a n a l i t i c e, care dau doar funcţiile de distribuţie în raport cu masa moleculară fără a permite obţinerea efectivă a fracţiilor.

In cele ce urmează, vor fi descrise pe scurt numai metodele de fracţionare preparativă cu arie mai largă de uzilizare, metodele de fracţionare analitică urmînd a fi prezentate separat în paragraful nr. 6 din capitolul V consacrat ultracentrifugii.

1. METODE DE FRACTIONARE PREPARATIVA

In funcţie de proprietatea pe care se bazează separarea speciilor moleculare, metodele de fracţionare preparativă sînt în număr de două:

- p r e c i p i t a r e a f r a c ţ i o n a t ă şi
- d i z o l v a r e a f r a c ţ i o n a t ă .

A. Precipitarea fracţionată. Ca metodă de separare a polimerilor în fracţii, precipitarea fracţionată este folosită în trei variante, toate bazîndu-se pe faptul că, odată cu creşterea masei moleculare, solubilitatea polimerului se micşorează.

a. O primă variantă este fracţionarea prin evaporarea solventului. In acest caz este vorba despre o evaporare izotermă a solventului din soluţia în care se află polimerul supus fracţionării. Solventul folosit la prepararea soluţiei este, de fapt, un amestec binar compus dintr-un solvent şi un nonsolvent, solventul fiind mai volatil decît nonsolventul.

b. O a doua variantă este fracţionarea prin adăugare de precipitant. Acest procedeu presupune existenţa unui solvent în care se dizolvă polimerul şi a unui nonsolvent - precipitantul - care trebuie să fie miscibil cu solventul în orice proporţii.

c. O a treia variantă este fracţionarea precipitată prin scăderea treptată a temperaturii. Acest caz presupune că polimerul supus fracţionării se află într-o soluţie a cărei temperatură, este mai mare decît temperatura critică de separare a fazelor. Dacă temperatura soluţiei este micşorată în trepte, speciile de macromolecule vor precipita din soluţie în ordinea d e l a m a s e m o l e c u l a r e m a r i, c ă t r e m a s e m o l e c u l a r e m i c i.

B. Dizolvarea fracţionată. Sînt cunoscute mai multe variante ale acestui procedeu de fracţionare a polimerilor, două dintre ele fiind următoarele:

a. Extragerea fracţiilor polimere de pe film. Acest procedeu se bazează pe faptul că, pe măsură ce creşte capacitatea de dizolvare a solventului - solventul fiind un amestec binar dintre un solvent şi un nonsolvent - trec din faza solidă (de pe film) în soluţie specii de macromolecule cu masa moleculară din ce în ce mai mare. Spre exemplu, polimerul care urmează a fi supus fracţionării se depune sub forma unui strat subţire pe foiţe sau pe benzi metalice. Dacă aceste foiţe sau benzi se tratează, la temperatură constantă, cu solvenţi avînd capacitatea de solvire crescîndă, se vor obţine fracţii avînd masa moleculară din ce în ce mai mare.

b. Fracţionarea pe coloană. O altă metodă care asigură un contact suficient între polimer şi mediul de extracţie este c o l o a n a d e f r a c ţ i o n a r e propusă de Desreux/17/.

Polimerul de fracţionat este depus mai întîi pe un suport granular inert (pentru a avea o suprafaţă de contact cît mai mare) iar după uscare este introdus în coloană. Fracţiile de polimer se obţin trecînd prin coloană solvent cu putere de solvire crescătoare, ultima fracţie obţinîndu-se cu solvent pur. In literatura de specialitate sînt descrise mai multe variante ale coloanei de fracţionare, fiecare dintre ele urmărind creşterea eficienţei şi scurtarea duratei fracţionării /3,4,5/.

Experienţe multiple efectuate într-o gamă largă de metode şi aparate au arătat că repetarea operaţiei de fracţionare mai mult de trei ori nu conduce la îngustarea funcţiei de distribuţie, gradul de omogenitate rămînînd, practic, cel anterior. Prin urmare, atît timp cît izolarea termenilor individuali nu este posibilă, nici una dintre metodele şi procedeele de fracţionare folosite nu poate da fracţii polimere perfect omogene,

2. METODE DE FRACTIONARE ANALITICA

A. Fracţionarea în cîmp ultracentrifugal. In mod obişnuit, experienţele de fizică sînt efectuate în condiţiile cîmpului gravitaţional terestru al cărui efect adesea nu se ia în considerare. Acest lucru apare ca justificat, dacă se are în vedere masa mică a atomilor şi moleculelor care se află în cîmp gravitaţional, pe de o parte, şi nivelul agitaţiei termice la temperatura mediului ambiant, pe de altă parte.

Moleculele polimerului nu pot sedimenta sub acţiunea cîmpului gravitaţional al pămîntului din cauza agitaţiei termice care imprimă chiar şi macromoleculelor o mişcare dezordonată.

Dacă soluţia unui polimer este plasată într-un cîmp gravitaţional artificial de mare intensitate, mult mai puternic decît cîmpul gravitaţional terestru, se constată că macromoleculele capătă o mişcare ordonată mai mult sau mai puţin rapidă pe direcţia cîmpului. Plecînd de la această observaţie, prin construirea ultracentrifugii /31,32/, s-a putut trece la utilizarea cîmpului gravitaţional artificial ca mijloc de investigare a proprietăţilor intime ale materiei.

Sub influenţa unui cîmp de forţe ultracentrifugal de 10^5 ori mai puternic decît cîmpul gravitaţional terestru, moleculele polimerului dizolvat învinge agitaţia termică începînd să sedimenteze. In acest mod, o soluţie macromoleculară, iniţial de concentraţie omogenă, se stratifică - printr-un front de separare - într-o pătură de solvent pur şi alta de soluţie.

Viteza de deplasare unidirecţională a macromoleculelor fiind proporţională cu masa moleculară, înseamnă că cele cu masa moleculară mai mare vor sedimenta mai repede, iar celelalte mai încet, avînd, deci, loc un transport selectiv al diferitelor specii de macromolecule.

Dacă ţinem seama de cele spuse, înţelegem uşor că frontul de separare /despre care vorbeam, nu va fi un plan în sens geometric

dacă polimerul este polidispers, ci va avea o anumită grosime care, prin metode adecvate de înregistrare, poate fi măsurată.

Metoda de înregistrare cea mai frecvent folosită se bazează pe măsurarea gradientului indicelui de refracţie existent în lungul celulei de măsură, mărime de la care se ajunge la forma funcţiei de distribuţie după masa moleculară.

B. Titrarea turbidimetrică.

Folosită ca metodă simplă şi rapidă de stabilire a curbelor de distribuţie după masa moleculară, t u r b i d i m e t r i a a făcut obiectul multor articole publicate în reviste de specialitate, primul fiind semnat de Morey şi Tamblin în anul 1945 /33,...,36/.

Metodele preparative ca, de exemplu, p r e c i p i t a r e a f r a c ţ i o n a t ă, necesită pentru efectuarea analizei de rigoare cantităţi apreciabile de polimer. Dar, după cum specialiştii cunosc, în multe situaţii experimentatorul are la dispoziţie cantităţi infime de substanţă. In asemenea cazuri, metoda titrării turbidimetrice este singura care poate conduce la obţinerea curbei de distribuţie cumulative şi la estimarea gradului de polimolecularitate.

Succint, t i t r a r e a t u r b i d i m e t r i c ă se bazează pe precipitarea selectivă a diferitelor specii de macromolecule prin adăugare de nonsolvent, faza separată fiind estimată prin turbiditatea apărută în amestec, Detalii asupra condiţiilor de lucru şi a aparaturii corespunzătoare, datorate lui H.Gisekus, pot fi găsite în lucrarea /12/.

Ca metode de calcul, în vederea interpretării rezultatelor experimentale obţinute prin titrarea turbidimetrică, sînt mai interesnate metodele propuse de Claesson /38/ şi de Shaltan /39/. Claesson, spre exemplu, consideră că precipitarea simultană a diferitelor specii de macromolecule este răspunzătoare de creşterea turbidităţii pe un anume interval. Curba de repartiţie este divizată în domenii distincte de lărgime ΔM pe care precipitarea are loc independent (turbiditățile

datorate diferitelor specii de macromolecule sînt considerate mărimi aditive). Lărgimea intervalelor ΔM care intră în calcul, se stabileşte empiric.

Metoda titrării turbidimetrice nu dă rezultate mulţumitoare decît pentru sisteme în care fenomenul de agregare este exclus iar masa moleculară a polimerului nu depăşeşte valoarea de 2.10^5.

3. CONSIDERATII TEORETICE ASUPRA SEPARARII FAZELOR

După cum se ştie /18/, în cazul cel mai simplu - al unui sistem format dintr-un solvent şi un polimer monodispers - variaţiile potenţialelor chimice ale solventului şi solutului sînt date de expresiile:

$$\frac{\Delta\mu}{RT} = \ln(1-\varphi_2) + (1-\frac{1}{x})\varphi_2 + \chi\cdot\varphi_2^2 \qquad (1,I)$$

$$\frac{\Delta\mu}{RT} = \ln\varphi_2 + (1-x)\cdot(1-\varphi_2) + \chi x\cdot(1-\varphi_2)^2 \qquad (2,I)$$

în care

φ_1 şi φ_2 - sînt fracţiunile de volum ale solventului şi, respectiv, solutului,

x - numărul de segmente din lanţul macromolecular,

χ - parametrul de interacţie Flory-Huggins,

$\Delta\mu = \mu - \mu^\circ$ - este diferenţa dintre potenţialul chimic al unei molecule a componentului "i" în soluţie şi în stare pură,

R, T - constanta universală a gazelor şi temperatura absolută.

Modificînd condiţiile experimentale astfel încît sistemul, iniţial omogen, să se transforme într-un sistem cu două faze, condiţia termodinamică de echilibru a acestor faze va fi dată de constanta potenţialului chimic al fiecărui component indiferent de faza în care se

găsește. Altfel spus, potențialul chimic μ_i al componentului "i" din faza lichidă, să fie egal cu potențialul chimic al componentului "i" din faza solidă (precipitat), adică

$$\mu_1 = \mu_1' \qquad (3,I)$$
$$\mu_2 = \mu_2'$$

Conform teoriei lui Flory și Huggins /18,19,2o/, reprezentarea grafică a funcției (1,I)

$$\Delta\mu = f(\varphi_2) \qquad (4,I)$$

pentru diverse valori ale parametrului de interacție χ și pentru un anume x (de exemplu, x = 1oo), conduce la curbe de tipul celor prezentate in figura (1,I)

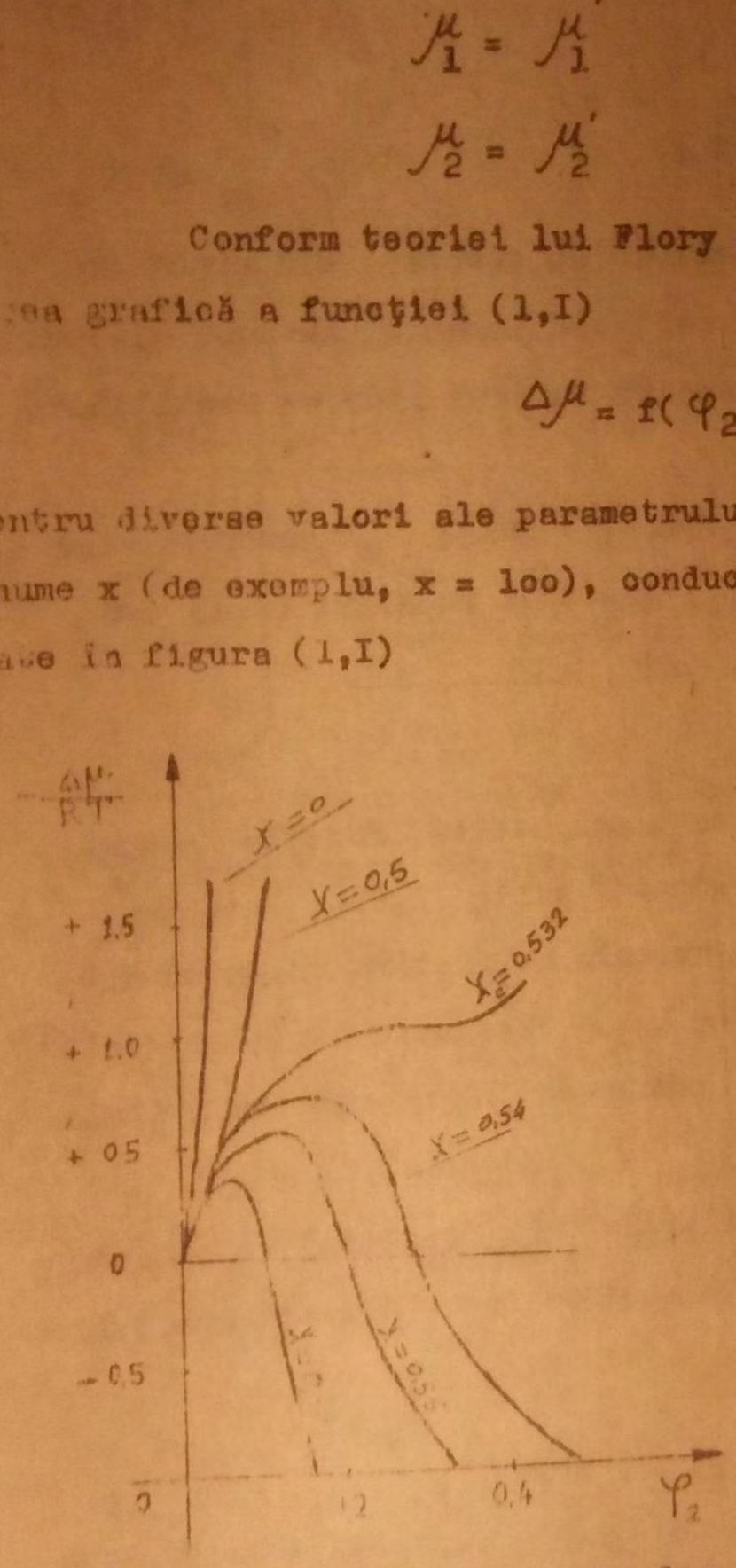


Fig.1,I: Variația potențialului chimic al solventului într-o soluție macromoleculară, pentru diverse valori ale parametrului de interacție polimer-solvent.

Dacă fracțiunea de volum φ_2 variază de la o la 1, funcția (1,I) trece întîi printr-un minim și apoi printr-un maxim. In aceste puncte de extrem au loc relațiile

$$\left(\frac{\partial(\Delta\mu_1)}{\partial\varphi_2}\right)_{T,P} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2(\Delta\mu_1)}{\partial\varphi_2^2}\right)_{T,P} = 0 \qquad (5,I)$$

tangenta fiind aici, se înţelege, paralelă cu abscisa. Din punct de vedere termodinamic, relaţiile (5,I) reflectă momentul în care sistemul polimer-solvent, iniţial omogen, se separă în două faze cu stabilitate nelimitată în timp.

După cum se observă pe figura(2,I) numai la o anumită valoare a lui χ, adică de la un χ_{critic}, graficul funcţiei (4,I) are minimum şi maximum. Astfel, dacă

$$0 < \chi < 0{,}5$$

amestecarea polimerului cu solventul este nelimitată, funcţia în discuţie fiind c o n s t a n t descrescătoare, v.fig.(1,I). Începînd cu χ_{critic} uşor mai mare decît 0,5, curbele respective încep să aibe puncte de inflexiune, Pentru valori ale lui χ categoric mai mari decît χ_{critic}, toate curbele au cîte trei puncte de intersecţie cu o linie orizontală, v.fig.(2,I).

Cu scopul de a determina valorile φ_{2c} (critic) şi χ_c (critic) pentru care sistemul se separă în două faze, derivăm pe (1,I) aşa cum precizează (5,I):

$$\frac{1}{RT}\cdot\frac{\partial(\Delta\mu_1)}{\partial\varphi_2} = -\frac{1}{1-\varphi_2} + \left(1-\frac{1}{x}\right) + 2\chi\varphi_2 = 0 \qquad (6,I)$$

de unde rezultă:

$$\frac{1}{1-\varphi_{2c}} - \left(1-\frac{1}{x}\right) - 2\chi\varphi_{2c} = 0 \qquad (6',I)$$

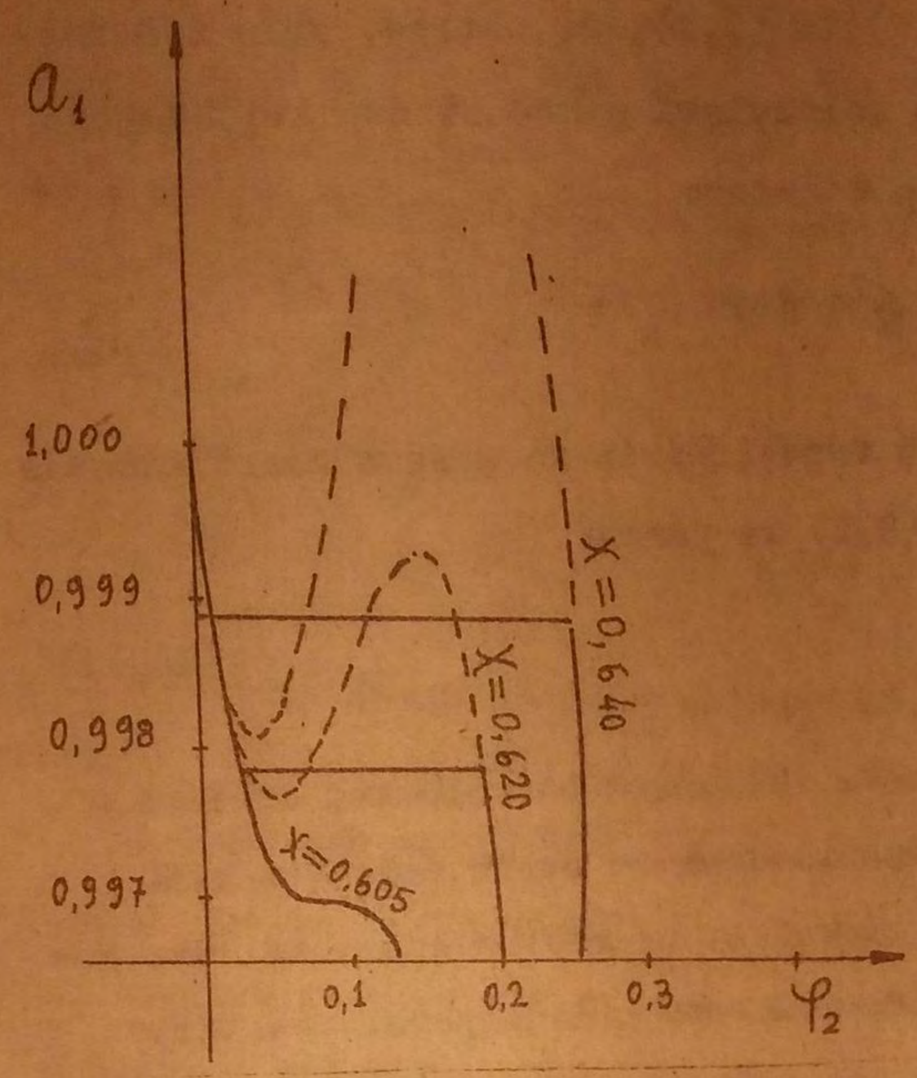


Fig.2,I: Activitatea a_1 a solventului ca funcţie de valoarea φ_2 pentru diferite valori ale parametrului χ /21,22/.

Pentru a obţine derivata a doua a funcţiei (1,I), derivăm pe (6',I) care reprezintă derivata I-a a funcţiei amintite, în final rezultînd:

$$\frac{1}{(1-\varphi_{2c})^2} - 2\chi_c = 0 \qquad (7,I)$$

Substituind pe χ_c din (7,I) în (6',I), se obţine o relaţie între φ_{2c} şi x, adică o legătură între compoziţia critică şi masa moleculară:

$$\varphi_{2c} = \frac{1}{1+\sqrt{x}} \qquad (8,I)$$

ceea ce înseamnă că macromoleculele cu masă moleculară mare precipită mai devreme decît cele cu masă moleculară mică. Cu alte cuvinte, solventul se dizolvă bine în polimer, chiar dacă acesta din urmă este de masă moleculară mare, pe cînd polimerul se dizolvă în solvent numai în apropierea punctului critic şi numai într-o măsură foarte mică.

Dacă se introduce (8,I) în (7,I), se obţine, prin intermediul lui x, o relaţie între masa moleculară şi constanta lui Huggins χ_c la care se produce separarea fazelor:

$$\chi_c = \frac{1}{2}(1 + \frac{1}{\sqrt{x}})^2 \qquad (9,I)$$

Cînd în soluţia destinată fracţionării se găsesc macromolecule de masă moleculară foarte mare, (9,I) ia forma:

$$\lim_{x \to \infty} \chi = \frac{1}{2} \qquad (10,I)$$

din punct de vedere practic, aceasta însemnînd că valoarea critică a constantei de interacţie χ_c depăşeşte doar cu puţin valoarea 0,5.

In cele de mai sus am lucrat cu un sistem binar în care polimerul era monodispers. Dacă polimerul este polidispers, ecuaţiile (1,I) şi (2,I), care dau potenţialele chimice ale componenţilor sistemului, iau forma /23/:

$$\frac{\Delta\mu_1}{RT} = \ln \varphi_1 + \sum_{j=2}^{\infty} \varphi_j (1 - \frac{1}{\bar{x}_n}) + \chi(1 - \varphi_1)^2 \qquad (11,I)$$

pentru solvent (componentul 1) şi

$$\frac{\Delta\mu}{RT} = \ln \varphi_1 - (1 + x_j) + x_j \sum_{j=2}^{\infty} \varphi_j (1 - \frac{1}{x_n}) + \chi x_j \varphi_1 \qquad (12,I)$$

pentru polimerul ce conţine "j" specii de molecule

unde,

$\bar{x}_n$ - numărul de segmente din macrolanţ - este o mărime medie numerică dată de expresia:

$$\bar{x}_n = \frac{\sum n_j x_j}{\sum_j n_j} \qquad (13,I)$$

Scriind că potenţialul chimic al polimerului din faza diluată (soluţie) este egal cu potenţialul chimic al polimerului din faza concentrată (precipitat), se ajunge la expresia:

$$\frac{\varphi_j'}{\varphi_j} = e^{\sigma \cdot x_j} \qquad (14,I)$$

care este, de fapt, criteriul de repartiţie a macromoleculelor de diverse mase moleculare între cele două faze provenite din sistemul iniţial omogen.

In (14,I),

$$\sigma = \varphi_1(1 - \frac{1}{\bar{x}_n}) - \varphi_1'(1 - \frac{1}{\bar{x}_n'}) + \chi\left[(1-\varphi_1)^2 - (1-\varphi_1')^2\right] \qquad (15,I)$$

$\bar{x}_n$ şi $\bar{x}_n'$ - referindu-se la faza diluată şi, respectiv, la faza concentrată.

După cum se poate constata din (14,I), raportul φ_1'/φ_1 creşte exponenţial cu masa moleculară, faptul însemnînd că macromoleculele cu masă moleculară mare se vor afla cu prevădere în coacervat (precipitatul îmbibat cu solvent), deşi volumul acestuia este mai mic faţă de volumul fazei lichide. Aceasta este chiar partea practică a fracţionării, anume de a putea separa într-o fază majoritatea macromoleculelor aparţinînd aceleiaşi specii şi de a evalua astfel eficienţa fracţionării. O separare eficace a diferitelor specii de macromolecule nu poate fi sperată decît în măsura în care fracţiile obţinute sînt cantitativ foarte mici.

Notînd, la echilibru, cu V volumul fazei diluate şi cu V' - volumul fazei concentrate, potrivit lui Flory /18/, fracţiunea f_x de macromolecule din specia x care rămîne în soluţie este dată de relaţia:

$$f_x = \frac{V \cdot \varphi_x}{V \cdot \varphi_x + V' \varphi_x} \qquad (16,I)$$

Introducînd notaţia

$$\frac{V'}{V} = R$$

şi ţinînd seama de (14,I), se obţine:

$$f_x = \frac{1}{1 + R \cdot e^{\sigma \cdot x}} \qquad (17,I)$$

aceasta fiind fracţiunea de polimer ce rămîne în faza diluată. Fracţiunea f_x din aceeaşi specie x de macromolecule care trece în concervat (faza concentrată) este dată de expresia:

$$f'_x = \frac{R.e^{\sigma.x}}{1 + R.e^{\sigma.x}} \qquad (18,I)$$

Dacă $\sigma > o$, din (17,I) şi (18,I) rezultă că, pentru $x \longrightarrow \infty$, deci pentru mase moleculare mari,

$$f_x = o \quad \text{şi} \quad f'_x = 1 \qquad (19,I)$$

iar pentru $x \longrightarrow o$, (mase moleculare mici),

$$f_x = (1 + R)^{-1} \quad \text{şi} \quad f'_x = (1 + R)^{-1} .R \qquad (2o,I)$$

din (19,I) şi (2o,I) reliefîndu-se încă odată cŭ macromoleculele cu masa moleculară foarte mare ($x \longrightarrow \infty$) precipită, practic, în totalitate, pe cînd cele cu masa moleculară mică ($x \longrightarrow \infty$) se distribuie între cele două faze:

$f_x = \frac{1}{1+R}$ - rămîn în soluţie

iar

$f'_x = \frac{R}{1+R}$ - trec în precipitat.

Din punct de vedere experimental, aceasta înseamnă că fracţiile de polimer cu masă moleculară mare conţin întotdeauna o cantitate notabilă de polimer cu masă moleculară mică, fenomenul fiind cunoscut în literatura de specialitate sub denumirea de "e f e c t d e c o a d ă ".

4. CONDITIILE DE SEPARARE A FAZELOR

Dacă procesul de dizolvare a unei substanţe are caracter pur entropic, entropia fiind dată de expresia:

$$\Delta S_M = - R(n_1 . \ln N_1 + n_2 . \ln N_2) \qquad (21,I)$$

iar entalpia de amestec este nulă,

$$\Delta H_M = o \qquad (22,I)$$

soluţia obţinută este ideală. In (21,I), n_1, n_2 şi N_1, N_2 - sînt numărul de moli şi respectiv fracţiunile molare din componenţii notaţi cu 1 şi 2, R - este constanta universală a gazelor iar "ln" este prescurtarea expresiei "logaritm natural".

Riguros vorbind, soluţiile compuşilor macromoleculari nu sînt ideale, în practică relaţiile (21,I) şi (22,I) ne verificîndu-se. Pentru soluţiile polimere atermice Flory şi Huggins /26,27) au propus o altă formă a entropiei în care intră fracţiunile de volum φ_1 şi φ_2 şi nu fracţiunile molare ale celor doi componenţi.

Dacă admitem că $\Delta H_M = o$, adică dacă admitem existenţa efectului termic de dizolvare, este necesar să admitem că parametrul de interacţie χ constă din suma a doi termeni: un termen e n t r o p i c şi altul e n t a l p i c depinzînd de temperatură

$$\chi = \chi_S + \chi_H \qquad (23,I)$$

în care,

$$\chi_H = \frac{\beta}{T} \qquad (24,I)$$

T - fiind temperatura absolută,

β - o constantă.

Tinînd seama de (24,I) se poate scrie:

$$\chi = \chi_S + \frac{\beta}{T} \qquad (25,I)$$

Potrivit lui Flory /18/, cînd $x \longrightarrow \infty$, $\chi_s = 0,5$, deci (25,I) devine:

$$\frac{1}{2} = \chi_S + \frac{\beta}{\theta} \qquad (26,I)$$

Introducînd notaţia

$$\beta = \psi \cdot \theta$$

în care θ are dimensiunile unei temperaturi, condiţiile critice pot fi scrise sub forma:

$$\chi_c = \chi_S + \frac{\psi \cdot \theta}{T_c} \qquad (27,I)$$

unde,

ψ - este o constantă iar

T_c - temperatura critică de amestecare a polimerului cu solventul micromolecular.

Pentru a face legătura între masa moleculară a polimerului dizolvat şi temperatura critică de amestecare, se compară χ_c din (9,I) cu χ_c din (27,I), rezultatul avînd forma:

$$\frac{1}{2}(1 + x^{\frac{1}{2}})^2 = \chi_S + \frac{\psi \cdot \theta}{T_c} \qquad (28,I)$$

După cum se observă, cînd x are o valoare finită, T_c poate fi determinată:

$$\frac{1}{T_c} = \frac{1}{\theta} + \frac{1}{\psi \cdot \theta}\left(\frac{1}{\sqrt{x}} + \frac{1}{2 \cdot x}\right) \qquad (29,I)$$

Acest calcul, efectuat de Schultz şi Flory în anul 1955 /28/ a fost verificat chiar de autori. Reprezentînd grafic

$$\frac{1}{T_c} = f(x^{-\frac{1}{2}} + 0,5 \cdot x^{-1}) \qquad (30,I)$$

autorii amintiţi au obţinut drepte perfecte aşa cum se poate observa în fig.(3,I)

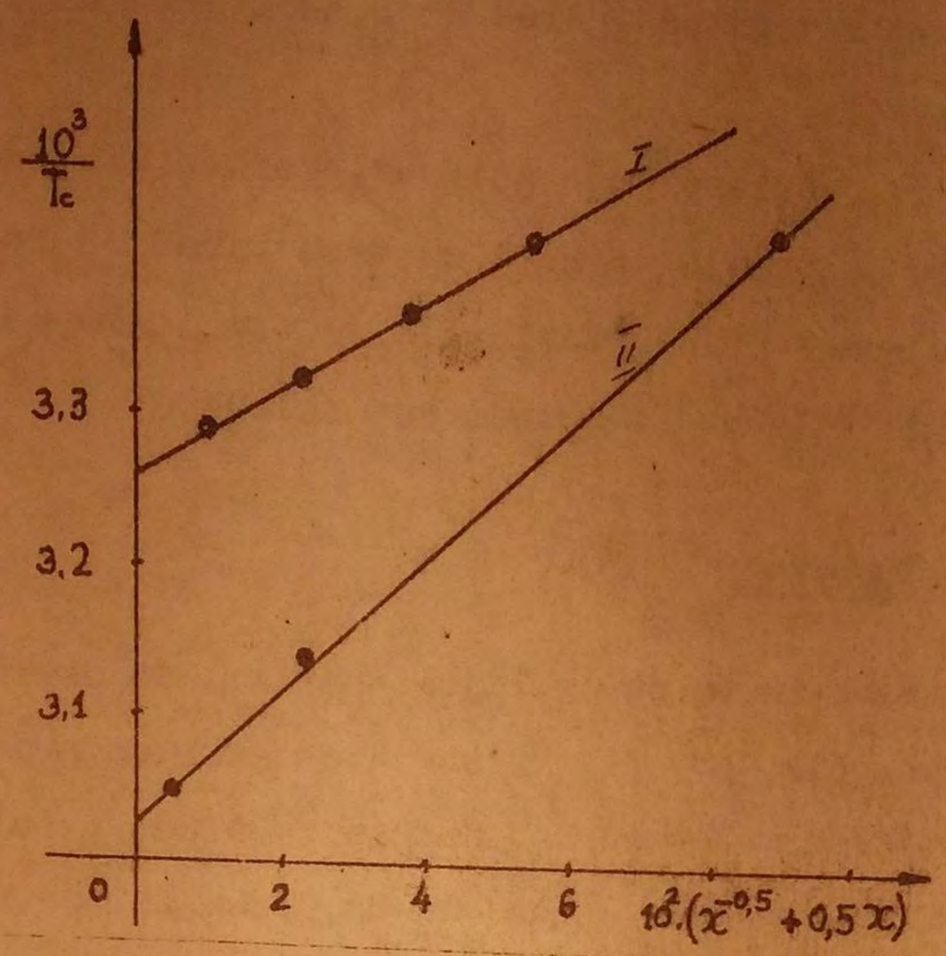


Fig.3,I. Temperatura critică de amestecare ca funcţie de masa moleculară /28/.
I.Polistiren în ciclohexan,
II.Poliizobutenă în diizobutilcetonă.

Aşadar, temperatura critică de amestecare a polimerului cu solventul depinde - prin x - de masa moleculară a compusului macromolecular, faptul avînd şi confirmare experimentală /28/. Prin urmare, modificînd într-un anumit fel temperatura soluţiei, fracţiunile de polimer cu o anumită masă moleculară trebuie să precipite. In mod concret, ar însemna, că, fiind dat un sistem polimer-solvent, fracţionarea polimerului ar putea fi realizată prin răcirea treptată a soluţiei respective. Practica arată însă că un astfel de procedeu de separare a polimerului în fracţii este confruntat cu dificultăţi mari. Deoarece coeficientul termic de solubilitate a compuşilor macromoleculari este mare, modificări mici ale temperaturii sistemului duc la modificări mari în compoziţia fazelor, faptul însemnînd că polimerul sau nu se dizolvă în acel solvent, sau se amestecă în mod nelimitat cu el. Domeniul de temperatură în care se produce amestecarea l i m i t a t ă a polimerului cu solventul poate fi întîlnit doar în cîteva cazuri, aceasta explicînd de ce lichidele individuale, practic, nu se întrebuinţează la fracţionarea polimerilor.

Experienţa a stabilit că separarea polimerilor în fracţii se realizează la temperatură constantă prin adăugarea de nonsolvent în soluţie pînă la tulburarea acesteia.

Desigur, elementele de teorie expuse mai sus, pentru sisteme binare, rămîn valabile şi pentru sistemele ternare cu deosebirea că fazele se vor caracteriza acum nu numai prin fracţiunile de volum ale polimerului, ci şi prin volumele de solvent şi nonsolvent folosite.

5. SISTEME TERNARE

Rezultatele teoretice obţinute cu prilejul analizei separării fazelor în sistemele bicomponente, pot fi extinse - cu anumite precauţiuni - şi la sistemele conţinînd un component macromolecular şi doi componenţi lichizi micromoleculari. Această extindere nu poate fi făcută totuşi, dacă nu sînt cunoscute cele şase potenţiale de interacţie dintre diferitele cupluri de particule.

Practica de laborator a stabilit că un sistem ternar interesant este cel format dintr-un polimer, un solvent şi un nonsolvent. Acest caz a fost studiat în detaliu de către H.Tompa /29/ iar în cele ce urmează vom expune succint rezultatele şi concluziile lui.

Ne luînd în considerare, pentru moment, polidispersitatea compusului macromolecular, potenţialele chimice ale celor trei componenţi vor fi date de expresiile:

$$\frac{\Delta\mu_1}{RT} = \ln\varphi_1 + (1-\frac{x_1}{x_2})\cdot\varphi_2(1-\frac{x_1}{x_3})\cdot\varphi_3 + x_1[x_1(\varphi_2+\varphi_3)^2 + x_2\varphi_2^2 + x_3\varphi_3^2] \qquad (31,I)$$

$$\frac{\Delta\mu_2}{RT} = \ln\varphi_2 + (1-\frac{x_2}{x_3})\varphi_3 + (1-\frac{x_2}{x_1})\varphi_1 + x_2[x_2(\varphi_3+\varphi_1) + x_3\varphi_3^2 + x_1\varphi_1^2] \qquad (32,I)$$

$$\frac{\Delta\mu_3}{RT} = \ln \varphi_3 + (1 - \frac{x_3}{x_1})\varphi_1 + (1 - \frac{x_3}{x_2})\varphi_2 + {}_3[\chi_3(\varphi_1+\varphi_2)^2 +$$

$$+\chi_1\varphi_1^2 + \chi_2\varphi_2^2] \qquad (33,I)$$

μ_i; φ_i; x_i, χ_i - avînd semnificaţiile obişnuite, iar i = 1,2,3

In ecuaţiile (31,I), (32,I) şi (33,I) s-a folosit notaţia:

$$\chi_i = \frac{\chi_{i,i+1} + \chi_{i,i+2} - \chi_{i+1,i+2}}{2} \qquad (34,I)$$

Dacă polimerul se identifică prin indicele i = 3, solventul prin i = 2 şi non solventul prin i = 1, şi dacă se admite că

$$\chi_{1,2} = \chi_{1,3} = \chi \qquad (35,I)$$

cu $\chi_{2,3} = o$, din (34,I) rezultă

$$\chi_1 = \chi$$
$$\chi_2 = o \qquad (36,I)$$
$$\chi_3 = o$$

Considerînd acum $x_1 = x_2 = 1$ şi $x_3 = x$, ignorîndu-se şi partea entropică a lui χ, potenţialele chimice ale celor trei componenţi vor căpăta forme mult mai simple:

$$\frac{\Delta\mu_1}{RT} = \ln \varphi_1 + (1 - \frac{1}{x})\varphi_3 + \chi(1 - \varphi_1)^2 \qquad (37,I)$$

$$\frac{\Delta\mu_2}{RT} = \ln \varphi_2 + (1 - \frac{1}{x})\varphi_3 + \chi\varphi_1^2 \qquad (38,I)$$

$$\frac{\Delta\mu_3}{RT} = \ln \varphi_3 + (x - 1)(1 - \varphi_3) + x \cdot \chi \cdot \varphi_1^2 \qquad (39,I)$$

In cazul de care ne ocupăm, limita zonelor metastabile este dată prin ecuaţia:

$$(1 - 2\chi\varphi_1)\cdot[1 - 2\chi(\varphi_2 + x\varphi_3)] = 1 \qquad (4o,I)$$

din care, eliminarea lui φ_2 şi φ_3 conduce la o ecuaţie de gradul IV în φ_1. Intr-o diagramă triunghi, ecuaţia în discuţie reprezintă o hiperbolă avînd asimptotele

$$\left.\begin{aligned} \varphi_1 &= \frac{1}{2.\chi} \\ \text{şi} \\ \varphi_2 + x\varphi_3 &= \frac{1}{2\chi} \end{aligned}\right\} \qquad (41,I)$$

Dacă χ are o valoare suficient de mare, o ramură a hiperbolei se situează în interiorul triunghiului, valoarea critică a lui χ stabilindu-se prin analogie cu ecuaţia (9,I):

$$\chi_c = \tfrac{1}{2}(1 - \frac{1}{\sqrt{x}})^2$$

In ceea ce priveşte curba bimodală, aceasta se calculează prin aproximaţii succesive aplicate ecuaţiilor care exprimă egalitatea potenţialelor chimice în cele două faze. Rezultatele obţinute de Tompa /29/ sînt reflectate în diagramele din figura (4,I).

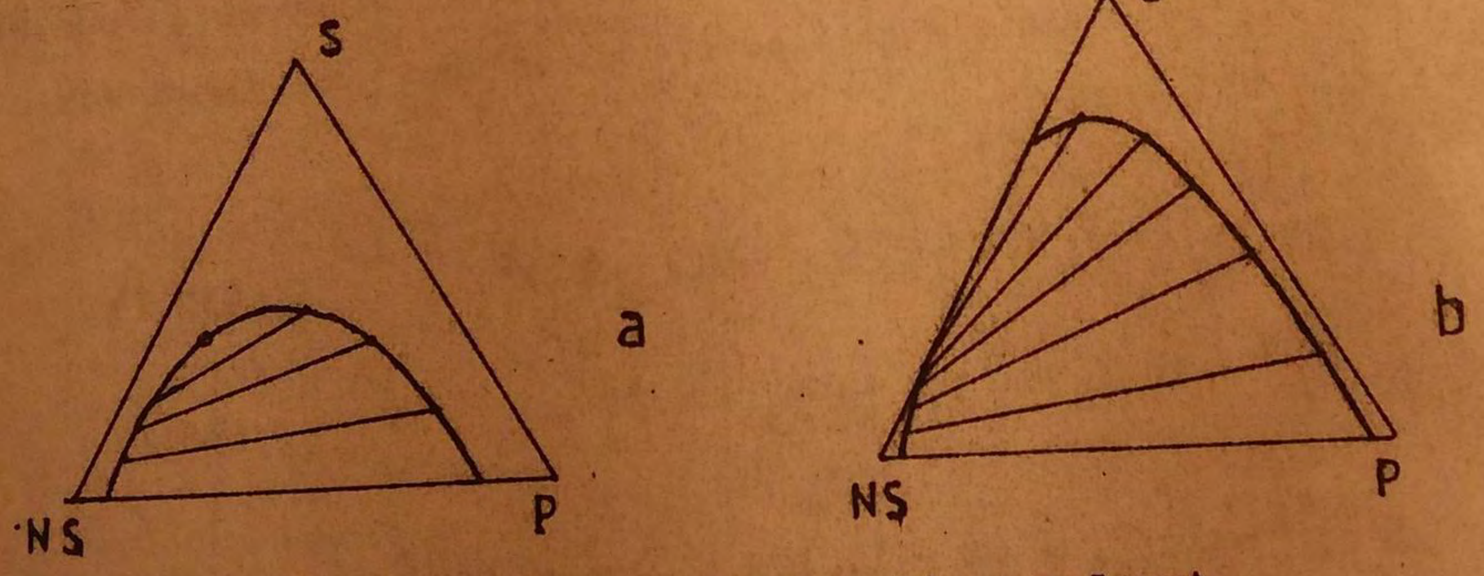


Fig.4,I. a. Sistem polimer-solvent-nonsolvent,
b. Sistem polimer-solvent-nonsolvent cu miscibilitate parţială a solventului cu nonsolventul.

6. COMPUSI MACROMOLECULARI POLIDISPERSI

In practică, sistemele cele mai frecvente sînt acele în care polimerul dizolvat este format dintr-un ansamblu de molecule dimensional mult diferite, dimensiuni a căror repartiţie urmează o anumită lege de distribuţie. Studiul unor astfel de amestecuri, deşi complicat, prezintă un interes particular în ceea ce priveşte fracţionarea şi folosirea rezultatelor acesteia la caracterizarea polimerului. In ordinea ideilor anterioare, un sistem constituit dintr-un polimer polidispers dizolvat într-un solvent nu este un sistem binar, ci unul p s e u d o - b i n a r deoarece macromoleculele au fiecare alte dimensiuni. Cîteodată, ramificaţiile laterale ca şi diferenţa compoziţională măresc şi mai mult gradul de heterogenitate.

Elementele de teorie expuse mai sus, arată că repartiţia diverselor specii de macromolecule între cele două faze se face selectiv, moleculele cele mai mari, de exemplu, tinzînd să se acumuleze în faza cea mai concentrată.

Dacă se consideră un sistem ternar format din molecule mici avînd o zonă de miscibilitate parţială, prezenţa unui al treilea component în amestecul omogen al celorlalţi doi, pentru o anumită proporţie, duce la apariţia unei turbidităţi în amestecul respectiv. Stabilirea limitei acestei turbidităţi permite trasarea c u r b e i d e p r e c i p i t a r e. Uneori, analiza cantitativă a fazelor în echilibru conduce la obţinerea a două puncte figurative pe diagramă, ansamblul cuplurilor de puncte dînd ceea ce se numeşte c u r b a d e s o l u b i l i t a t e.

Un exemplu bazat pe teoria reticulară a lui Flory şi Huggins, reprodus în figura (5,I) după lucrarea /7/ va fi mult mai convingător în reliefarea particularităţilor legate de polimolecularitate.

Fie polimerul P, compus din două specii de macromolecule P_1 şi P_2, dizolvat în solventul S. Speciile P_1 şi P_2, mult diferite în pri-

vinţa masei lor moleculare, specii care prin amestec au dat polimerul P, au fost alese astfel încît interacţia S-P_1 să fie mai mică valoric decît χ_c iar S-P_2, dimpotrivă, mai mare. Diagrama obţinută este asemănătoare celei din figura (4,I,a).

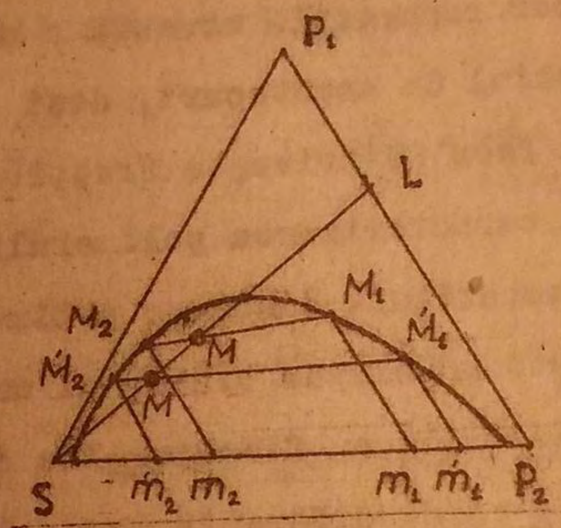


Fig.5,I.Echilibrul fazelor într-un amestec ternar:solvent-polimer-1-polimer-2.

După cum se ştie, în triunghiul Gibbs-Roozenboom, punctele situate pe liniile ce trec printr-un vîrf au raport constant între conţinutul în ceilalţi doi componenţi. In acest sens, punctele M şi M' de pe dreapta SL reprezintă amestecuri cu $P_1\%$: $P_2\%$ = constant. Aşadar, punctul reprezentînd sistemul total este, de exemplu punctul M, fazele în echilibru fiind M_1 şi M_2. Proporţia de solvent în fiecare din faze este reprezentată prin segmentele m_1P_2 şi m_2P_2.

Inclinarea dreptei conjugate (a c c n o d e i M_1M_2) presupune o distribuţie inegală de polimeri P_1 şi P_2 între cele două faze. Altfel spus, aici trebuie căutată însăşi ideea realizării practice a procesului de fracţionare a unui polimer neomogen în raport cu masa moleculară.

Dacă facem ca într-una din faze proporţia de solvent să crească, de exemplu, punctul figurativ rămîne tot pe dreapta SL, dar devine M'. Noul echilibru se traduce prin apariţia fazelor M'_1 şi M'_2 de pe curba de solubilitate (c u r b a b i n o d a l ă), al căror conţinut de solvent este dat de segmentele m'_1P_2 şi m'_2P_2. Compoziţia fazelor a evoluat deci în cursul diluării, la fel şi proporţia speciilor P_1 şi P_2 în fiecare din ele. După cum uşor putem înţelege, solubilitatea unei specii de macromolecule este influenţată de prezenţa celeilalte care,

într-un anumit fel, se comportă ca un solvent.

In final, se poate conchide că, un polimer caracterizat printr-o structură chimică şi avînd o anumită masă moleculară medie, are şi o solubilitate caracteristică, dacă diversitatea repartiţiei moleculare este o realitate /30/.

7. FUNCTII DE DISTRIBUTIE

Aflată la îndemîna practicianului, fracţionarea, ca metodă experimentală în fizica polimerilor, este cel mai direct mijloc de obţinere şi studiere a funcţiilor de distribuţie după masa moleculară. Se înţelege, succesul acestei metode depinde atît de acurateţea cu care se efectuează fracţionarea cît şi de numărul şi îngustimea fracţiilor obţinute. Dar oricît de numeroase şi înguste ar fi aceste fracţii, ele nu sînt perfect omogene în raport cu masa moleculară, fracţionarea ne fiind, pînă la urmă, decît un procedeu de îmbogăţire şi nu de sortare în raport cu masa moleculară. Astfel de fracţii, care se caracterizează printr-un grad finit de polimolecularitate, pot fi descrise bine prin funcţia de distribuţie generalizată a lui Schultz /40/:

$$Q_{n,k}(M) = \frac{\alpha^{k+1}}{\Gamma(k+1)} \cdot M^k \cdot e^{\alpha \cdot M} \qquad (42,I)$$

în care,

α - este o funcţie de viteza medie de creştere şi de rupere a lanţului macromolecular în procesul de polimerizare,

$\Gamma(k+1)$- este funcţia gamma de argument k+1,

k - un parametru ce caracterizează gradul de polimolecularitate

M - masa moleculară a unui lanţ macromolecular.

Din punct de vedere practic, uneori este necesar să se cunoască procentul de macromolecule avînd masa moleculară mai mare sau mai mică decît media. Repartizarea numărului total de macromolecule dintr-un eşantion între diferite mase moleculare nu este altceva decît d i s t r i b u ţ i a respectivă d u p ă m a s a m o l e c u l a r ă

Această distribuţie, care de fapt este o funcţie, se reprezintă grafic prin curbele de repartiţie diferenţială sau integrală

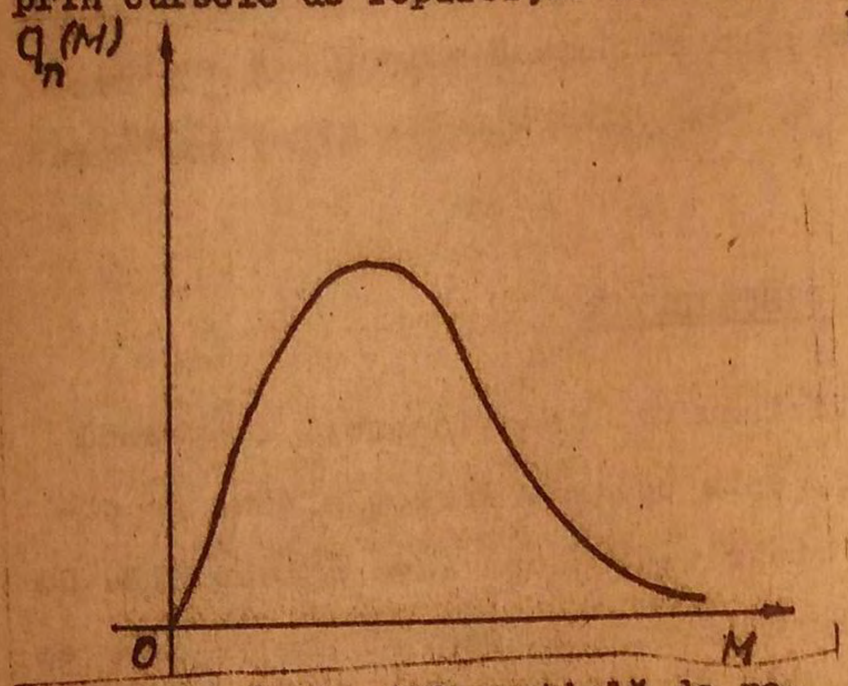


Fig.6,I. Curba diferenţială de repartiţie în raport cu masa moleculară.

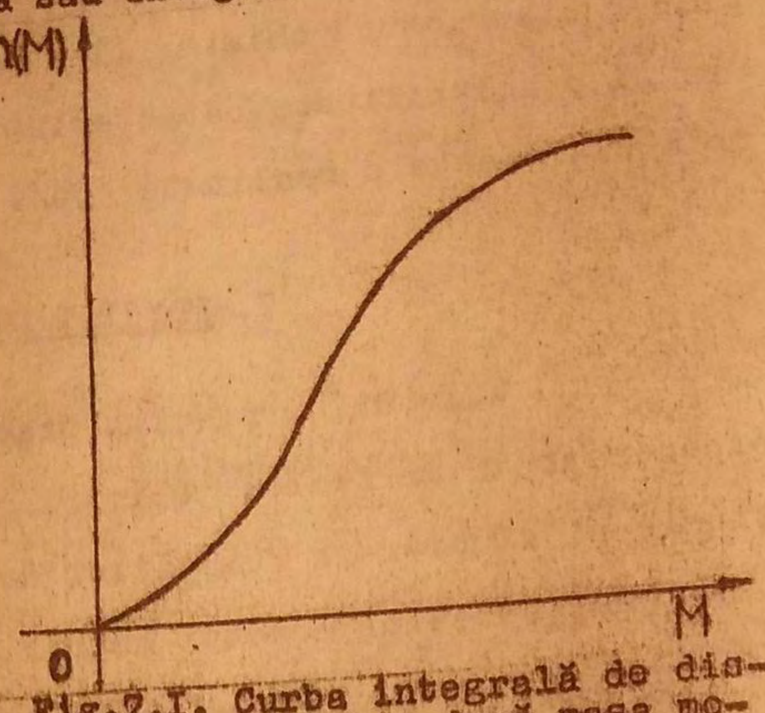


Fig.7,I. Curba integrală de distribuţie după masa moleculară.

Pentru a ilustra noţiunile introduse, se construieşte un grafic pe a cărui abscisă este pusă masa moleculară, iar pe ordonată fracţiunea numerică a macromoleculelor care au masa moleculară în interiorul intervalului M şi M + dM.

In asemenea condiţii, prin definiţie, avem:

$$q_n(M) = \frac{dn}{dM} \qquad (43,I)$$

care este f u n c ţ i a d e d i s t r i b u ţ i e d i f e r e n ţ i a l ă n u m e r i c ă în raport cu masa moleculară unde, dn - este numărul relativ (fracţiunea) de macromolecule ale căror mase moleculare sînt cuprinse în intervalul de la M la M + dM.

Dacă funcţia $q_n(M)$, dată de relaţia (43,I) este numită f u n c ţ i e d e d i s t r i b u ţ i e d i f e r e n ţ i a l ă, integrala ei,

$$\int^{M} q_n(M)\, dM = n(M) \qquad (44,I)$$

nu este altceva decît f u n c ţ i a d e d i s t r i b u ţ i e i n t e g r a l ă, în care:

n(M) - este fracţiunea numerică de macromolecule a căror masă moleculară este mai mică sau egală cu M.

Aşa cum am introdus o pereche de funcţii de distribuţie numerice, putem, în absolut acelaşi mod, să introducem şi o a doua pereche de f u n c ţ i i d e d i s t r i b u ţ i e p o n d e r a l e:

$$q_w(M) = \frac{dw}{dM} \qquad (45,I)$$

în care,

dw - este fracţiunea de greutate a macromoleculelor, avînd masa moleculară cuprinsă în intervalul M, M + dM.

Integrala

$$\int^{M} q_w(M)\, dM = w(M) \qquad (46,I)$$

este, prin analogie cu (44,I), f u n c ţ i a d e d i s t r i b u ţ i e i n t e g r a l ă p o n d e r a l ă.

O altă proprietate a funcţiilor de distribuţie diferenţiale (43,I) şi (45,I) este aceea că pot fi normate:

$$\int_0^{\infty} q_n(M)\, dM = 1 \qquad (47,I)$$

$$\int_0^{\infty} q_w(M)\, dM = 1 \qquad (48,I)$$

8. REALIZAREA EXPERIMENTALA A FRACTIONARII

După cît se pare, primele experienţe de fracţionare a polimerilor s-au bazat pe metoda precipitării fracţionate şi au fost făcute de Staudinger, el fiind primul dintre cei care au dovedit polimolecularitatea compuşilor macromoleculari /41,42/. Cu timpul, desigur, au apărut noi tehnici care, în mod progresiv, au condus la ameliorări experimentale sensibile în domeniu. In acest sens, merită a fi amintite eluţia cromatografică şi permeaţia pe gel care pot lucra automatizat ca şi metoda extracţiei selective ce permite fracţionări de mare fineţe.

Atît sub aspect experimental cît şi teoretic, problema fracţionării polimerilor s-a bucurat de multă atenţie, ei fiindu-i consacrate lucrări de mare autoritate ca cele semnate de Cragg şi Hammerschlag /43/, M.J.R.Cantow /12/ sau Simionescu şi Uglea /5/.

A. Precipitarea fracţionată.

In cazul în care ne referim la metoda adăugirii de nonsolvent, eşantionul polimolecular se pune într-un solvent care dizolvă bine şi nelimitat orice fracţie a acelui polimer. După ce s-a format o soluţie omogenă şi transparentă, se adaugă sub agitare continuă, păstrînd constantă temperatura, nonsolvent pînă la apariţia unei uşoare opalescenţe stabile. Apariţia opalescenţei este primul semn că procesul de separare a fazelor a început.

După ce s-a oprit adăugarea de nonsolvent, se continuă agitarea şi se aşteaptă cîtva timp, apoi temperatura iniţială se modifică cu cîteva grade pînă ce amestecul de faze devine din nou transparent. Se restabileşte temperatura iniţială, se opreşte agitarea şi se aşteaptă, pînă a doua zi, decantarea fazei precipitate. Aceasta constituie p r i m a f r a c ţ i e conţinînd macromoleculele cu masa moleculară cea mai mare. Separarea fazei solide de faza lichidă, care conţine restul polimerului, se face prin mutarea lichidului în alt vas ori printr-un alt procedeu.

Odată obţinută, p r i m a f r a c ţ i e se pune la uscat într-o etuvă cu vid unde se ţine pînă ce masa fracţiei rămîne constantă în timp.

Eliminarea solventului şi precipitantului din fracţiile obţinute ne fiind o problemă chiar simplă, A.Chapiro şi G.Palma /44/ au pus la punct un ingenios procedeu prin care fracţiile se obţin sub formă de pudră fină uşor de uscat pînă la masă constantă în timp.

După ce a fost separată prima fracţie, faza lichidă se pune din nou în instalaţia de fracţionare şi se termostatează păstrînd tempe-

ratura inițială. In continuare se adaugă (picătură cu picătură sub agitare continuă) o nouă cantitate de precipitant pînă la apariția opalescenței, celelalte operații fiind identice cu operațiile parcurse la obținerea primei fracții.

In felul arătat am obținut f r a c ț i a a d o u a, după care operațiunile descrise sînt repetate pînă ce adăugarea de precipitant rămîne fără efect. In acest stadiu, întreaga cantitate de lichid se pune la evaporarea în condiții de presiune redusă, obținîndu-se un precipitat rezidual ce conține ultima cantitate de polimer. Aceasta este u l t i m a f r a c ț i e a eșantionului de polimer supus fracționării, poartă numărul de ordine cel mai mare și conține macromoleculele cu masa moleculară cea mai mică.

B. Dizolvarea fracționată

Dacă precipitarea fracționată este metoda de separare cea mai veche, d i z o l v a r e a f r a c ț i o n a t ă, bazată pe același principiu al solubilităților diferite pentru specii macromoleculare diferite, s-a răspîndit mai mult. Primele experiențe l-au determinat pe Scott /45/ să conchidă că atît precipitarea cît și dizolvarea fracționată duc la rezultate comparabile, dar calculele i-au arătat că prin tehnica dizolvării fracționate se obțin fracții mai omogene. Confirmarea bănuielilor lui Scott a fost făcută mai tîrziu de Matsumoto /46/ după cum o arată și desenele din figurile (8,I) și (9,I).

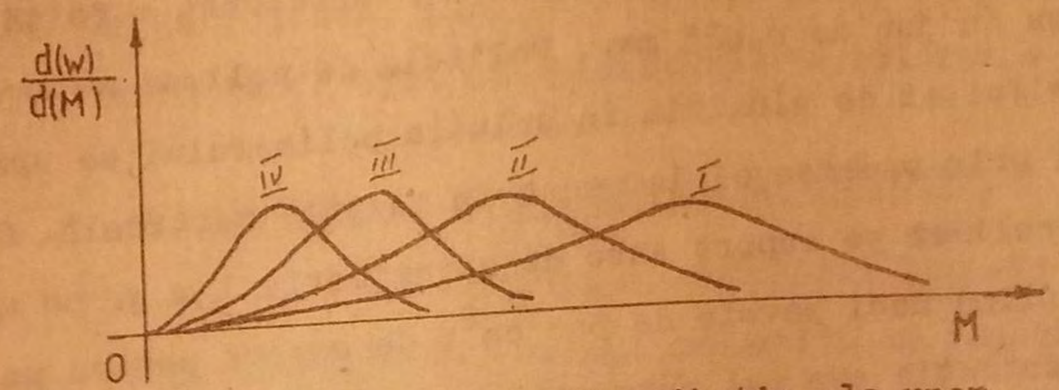


Fig.8,I. Funcțiile de distribuție ale unor fracții obținute prin metoda precipitării fracționate /46/.

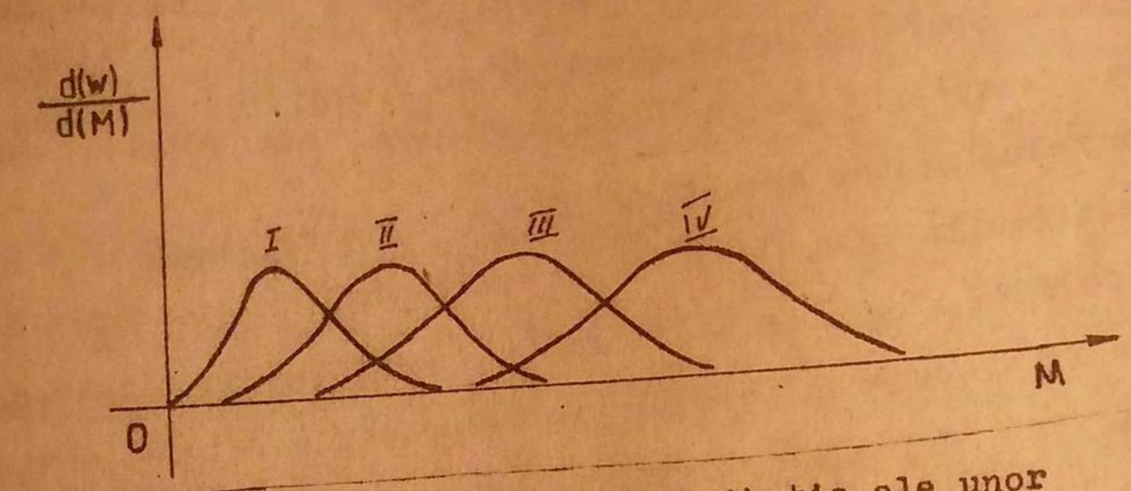


Fig.9,I. Funcţiile de distribuţie ale unor fracţii obţinute prin metoda extracţiei fracţionate.

După o purificare prealabilă, polimerul este pus, într-un anumit fel, în contact cu cantităţi de amestec solvent-precipitant avînd putere de dizolvare crescîndă. In modul acesta, la început sînt extrase fracţiile cu masa moleculară cea mai mică, ultimile avînd atît masa molecular cît şi numărul de ordine cel mai mare. Spre exemplu, dacă polimerul se depune pe un suport sub forma unei pelicule subţiri, fracţionarea prin metoda descrisă mai sus se poate derula rapid chiar şi cu o aparatură foarte simplă. In capitolul II din cartea "Tehniques of Polymer Characterization", apărută la Londra şi Washington în 1959 sub redacţia lui P.W.Allen, R.W.Hall, citîndu-l pe O.Fuchs, descrie amănunţit condiţiile de fracţionare prin această metodă.

In calitate de suport, O.Fuchs /47/ a folosit o foiţă de aluminiu cu grosimea în jur de o,o25 mm.. Pelicula de polimer s-a realizat prin cunfundarea foiţei de aluminiu în soluţia polimerului ce urma a fi fracţionat şi prin punerea ei la uscat în poziţie verticală. Cantitatea optimă de polimer pe suport este de aproximativ 1 m g. pe un centimetru pătrat, fiind deci nevoie de 5oo cm^2. de suport pentru un gram de polimer. Concentraţia cea mai potrivită se stabileşte prin încercări prealabile depunerii polimerului pe suportul definitiv. După uscarea ce nu trebuie să fie prea accentuată, foiţa suport se taie în bucăţi

dreptunghiulare cu dimensiunile de aproximativ 3x1 cm^2 care se introduc într-un vas termostatat unde are loc fracţionarea prin metoda extracţiei. Dacă vasul de fracţionare are volumul în jur de 25o cm^3, el este suficient pentru fracţionarea unui gram de polimer. Descrierea unui experiment în care O.Fuchs /47/ a fracţionat prin această metodă un eşantion de polivinilacetat va clarifica şi mai mult procedura de urmat.

Fuchs şi-a derulat experimentul de fracţionare prin extracţie la temperatura camerei, ca solvent întrebuinţînd metilacetatul iar ca nonsolvent - eterul de petrol.

Bucăţile de suport acoperite cu peliculă de polimer au fost puse în vasul de fracţionare, peste ele turnîndu-se un amestec format din 4o ml metilacetat şi 6o ml eter de petrol. Apoi, vasul de fracţionare a fost supus unei uşoare agitaţii, agitaţia puternică putînd conduce la desprinderea foiţei polimere de pe suport. In cazul polivinilacetatului, timpul de extracţie a fost de 8 - lo minute, în general acest timp determinîndu-se prin încercări. Soluţia conţinînd fracţia extrasă a fost turnată printr-un filtru într-un pahar cîntărit în prealabil. Aşa s-a obţinut <u>prima fracţie</u> conţinînd macromolecule cu masa moleculară cea mai mică. După aceasta, s-a introdus în vasul de fracţionare o nouă cantitate de amestec solvent-nonsolvent cu capacitate de solvire mai ridicată. Procedînd exact ca în cazul primei fracţii, după lo minute, s-a obţinut f r ac ţ i a a d o u a. Toată operaţia de fracţionare a durat în jur de 2,5 ore, timp în care o,7 grame de polivinilacetat a fost divizat în 14 fracţii de aproximativ 5o miligrame fiecare.

9. <u>STABILIREA FUNCTIILOR DE DISTRIBUTIE</u>

In vederea interpretării şi folosirii corecte a rezultatelor obţinute în fracţionare, o importanţă deosebită au funcţiile de distribuţie i n t e g r a l ă şi d i f e r e n ţ i a l ă.

Sînt cunoscute multe procedee de trasare a curbelor amintite nu toate însă permit o interpretare clară şi completă.

Una dintre cele mai simple, şi, totodată, interesante metode de interpretare a rezultatelor fracţionării porneşte de la ipoteza că fracţiunile de polimer înguste se caracterizează prin funcţii de repartiţie simetrice, ceea ce se traduce prin faptul că într-o fracţie, jumătate din macromolecule au masa moleculară mai mică de cît media iar cealaltă jumătate, mai mare de cît media /48/.

Un prim procedeu de ridicare a curbei de distribuţie integrale pe baza datelor obţinute din experiment este datorat lui Schultz şi Dinglinger /48/.

Se calculează suma fracţiunilor de greutate potrivit formulei

$$W_k = \sum_{i=1}^{k} w_i \qquad (49,I)$$

şi se construieşte graficul funcţiei punînd pe ordonată W_k iar pe abscisă M_k, adică masa moleculară medie corespunzătoare fracţiunii de greutate respective. Primul punct de pe grafic va avea coordonatele $(M_1, W_1 = w_1)$, al doilea punct $(M_2, W_2 = w_1 + w_2)$, al treilea punct $(M_3, W_3 = w_1 + w_2 + w_3)$ ş.a.m.d., în cele din urmă, obţinîndu-se prin unirea mijloacelor segmentelor verticale un grafic de forma celui din figura (1o,I) /5o/.

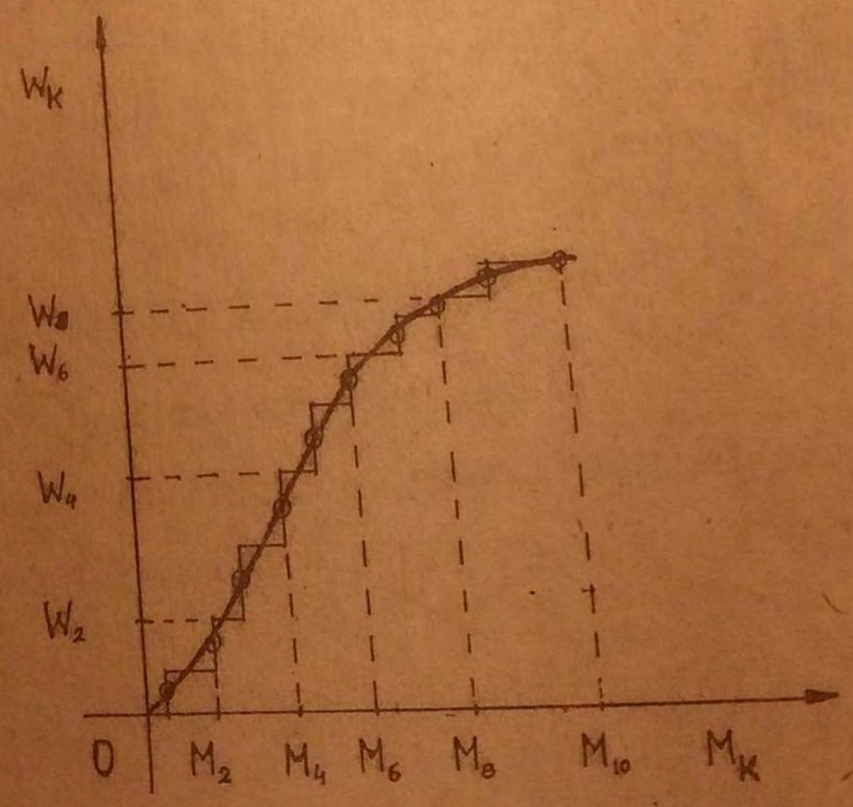


Fig.1o.I. Un prim procedeu de ridicare a curbei de distribuţie integrale.

Din cele spuse mai sus, rezultă că ordonata fiecărui punct de pe graficul funcţiei de distribuţie integrale este dat de relaţia:

$$W'_k = \frac{w_i}{2} + \sum_{1}^{i-1} w_i \qquad (50,I)$$

Precizia trasării curbei integrale de repartiţie după masa moleculară poate fi mărită, dacă fiecare (sau numai unele) din fracţiile obţinute sînt supuse unei noi fracţionări. Spre exemplu, dacă fracţiunea "i" este refracţionată, în final obţinînd din ea k - fracţii rezultă că:

$$w_i = \sum_{k} w_{i,k} \quad \text{şi} \quad \sum_{i} \sum_{k} w_{i,k} = 1 \qquad (51,I)$$

Ordonata unui punct de pe curba integrală este dată, în acest caz, de relaţia:

$$W' = \frac{1}{2} w_{i,k} + \sum_{j=1}^{j=k-1} \qquad (52,I)$$

acest procedeu fiind utilizat de Davis şi Tobias la fracţionarea unei polietilene /49/.

O reprezentare mai exactă despre gradul de polimolecularitate al unui polimer afectat de acest fenomen ne-o putem face pe baza c u r b e i d i f e r e n ţ i a l e d e d i s t r i b u ţ i e. Această curbă se obţine exprimînd numărul sau fracţiunea de greutate a macromoleculelor avînd masa moleculară în intervalul dM ca funcţie de masa moleculară.

Prin urmare, luînd

- pe ordonată $\frac{dW'}{dM}$

şi

- pe abscisă M, putem stabili forma funcţiei de distribuţie diferenţiale. Abscisa, adică M, se obţine prin determinarea masei moleculare medii a fiecărei fracţii, iar ordonata dW'/dM, se poate

găsi prin diferenţierea grafică sau pe cale analitică.

Trasarea curbei integrale sau diferenţiale de repartiţie necesită cunoaşterea caracteristicilor unui mare număr de fracţii, ambele fiind curbe neliniare sînt greu de reprezentat grafic fără a dispune de un număr mare de puncte. In mod concret, dispunînd de un număr de 10 - 15 puncte, se poate trasa, cu precizie satisfăcătoare, oricare din cele două funcţii de repartiţie.

L.H.Tung /51/ a arătat că funcţiile integrale de distribuţie, care, grafic, au mai întotdeauna forma unui S alungit, pot fi reprezentate analitic prin ecuaţia:

$$W = 1 - e^{-aM^b} \qquad (53,I)$$

în care,

W - este suma procentelor de greutate a fracţiilor,

M - masa moleculară sau gradul de polimerizare,

a,b - constante

Scriind că

$$1 - W = e^{-aM^b} \qquad (54,I)$$

se poate ajunge uşor la forma

$$\log\left(\ln \frac{1}{1-W}\right) = \log a + b \log M \qquad (55,I)$$

care, după cum arată experienţa, reprezintă o dreaptă, dacă se pune

- pe ordonată $\log\left(\ln \frac{1}{1-W}\right)$

şi

- pe abscisă log M.

Pornind de la forma analitică a funcţiei integrale de distribuţie dată de (53,I), se poate obţine prin diferenţiere ordonata funcţiei diferenţiale de distribuţie:

$$\frac{dW}{dM} = a.b.e^{-aM^b} M^{b-1} \qquad (56,I)$$

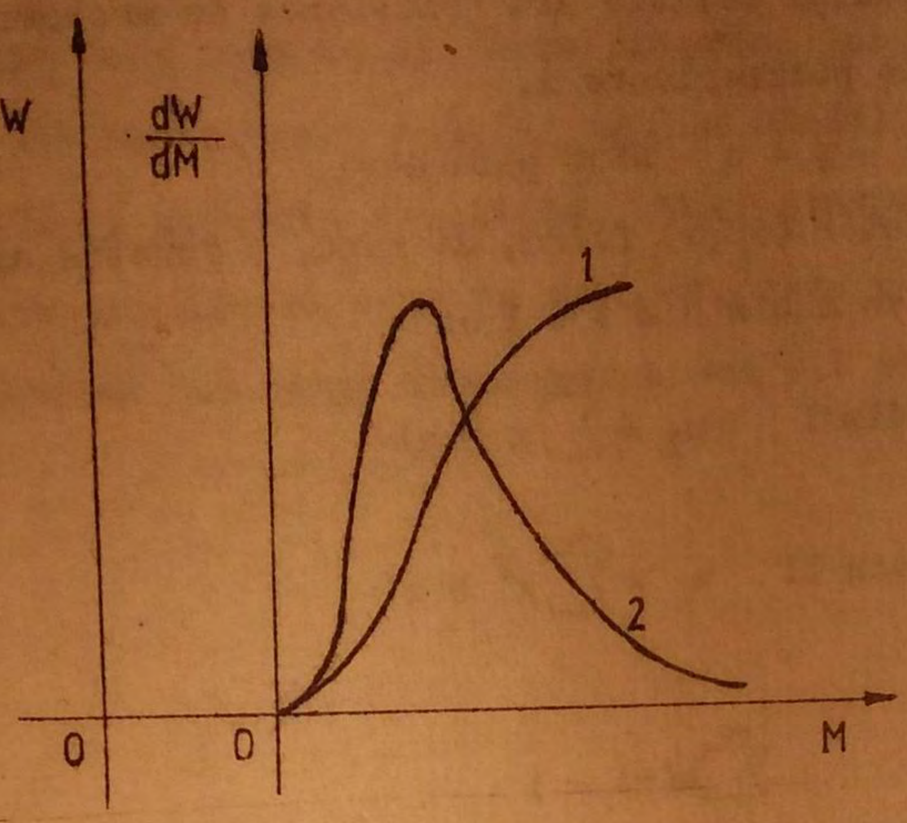


Fig.11,I. Funcţii de distribuţie tipice,
1. Funcţia de distribuţie integrală.
2. Funcţia de distribuţie diferenţială.

Dispunînd de funcţia de distribuţie, în continuare, pot fi calculate masele moleculare medii de orice tip. In acest sens, plecînd de la funcţia de distribuţie (54,I), funcţie obţinută pe cale empirică, Tung /51/ a calculat cîteva mase moleculare medii, între ele şi masa moleculară medie ponderală M_w:

$$\bar{M}_w = a^{\frac{1}{b}} \cdot \Gamma(1 + \frac{1}{b}) \qquad (57,I)$$

O posibilitate de stabilire directă a funcţiei diferenţiale de distribuţie a fost pusă în circulaţie de Beall /52/ cu denumirea de f u n c ţ i e d e d i s t r i b u ţ i e a b i n o m u l u i .

Sub forma sa generală, această funcţie de distribuţie are forma termenului general din dezvoltarea binomului $(p + q)^L$:

$$N(x) = \frac{L!}{(L - x)!\, x!}\, q^{L-x}\, p^{x} \qquad (58,I)$$

unde,

N(x) - numărul relativ sau fracţiunea de macromolecule cu gradul de polimerizare x,

L, p cu l - p = q sînt parametri.

Relaţia (58,I) fiind, de fapt, o funcţie aleatoare, se pot defini pentru ea m o m e n t e l e:

- de ordin I $$m_1 = \sum^{\infty} x\, N(x) \qquad (59,I)$$

şi

- de ordin II $$m_2 = \sum^{\infty} x^2\, N(x) \qquad (60,I)$$

iar pentru că

$$\sum^{\infty} N(x) = 1 \qquad (61,I)$$

se poate arăta că:

$$m_1 = \bar{x}_n = L \cdot p \qquad (62,I)$$

dacă $\bar{x}_n$ este mare, ca şi faptul că

$$m_2 = p^2 L (L - 1) + m_1 \qquad (63,I)$$

cu

$$\frac{m_2}{m_1} = \bar{x}_p \qquad (64,I)$$

dacă $\bar{x}_p$ este mare.

Calităţile metodei lui Beall constau în aceea că permite obţinerea directă a funcţiei de distribuţie diferenţiale, iar deficienţele - în aceea că cere calcule relativ lungi şi precizie mare în determinarea maselor moleculare . Plecînd de la induficienţele ei evidente, Booth şi Beason /53/ au criticat metoda lui Beall, reliefînd imprecizia la care se ajunge dacă este folosită. Totuşi, Clevendrou şi Laker /54/ făcînd uz de aceeaşi metodă în cazul rezultatelor fracţionării unui eşantion de polistiren, au apreciat, că, în raport cu alte metode, rezultatele obţinute sînt satisfăcătoare.

In cele de mai sus au fost, pe scurt, descrise doar metodele de fracţionare cele mai răspîndite, metode care, într-o variantă sau alta, pot fi întîlnite sau puse în aplicare în orice laborator. Există însă şi alte metode de fracţionare /55,56/ sau de stabilire a funcţiilor de distribuţie fără a fi separate fracţiile. Una dintre aceste metode, la care ne-am referit pe alocuri doar în treacăt, este metoda ultracentrifugării de care ne vom ocupa separat într-un alt capitol al cărţii.

BIBLIOGRAFIE

1. H.Engler, Landerburg's Handwortbuch der Chemie, 5, 479, 1877.
2. W.A.Caspari, J.Soc.Chem.Ind., 32, 1041, (1913).
3. S.R.Rafikov, S.A.Pavlova, I.I.Tverdohlebova, "Metodî opredelenia moleculiarnîh vesov i polidispersnosti vîsokomoleculiarnîh soedinenii", Izdat, Akad.Nauk S.S.S.R., Moskva, (1963).
4. "Techniques of Polymer Characterization", Edited by P.W.Allen, London, Washington, (1959).
5. Cr.Simionescu, C.Uglea, "Fracţionarea compuşilor macromoleculari", Ed.Acad.R.S.R., Bucureşti, (1969).
6. I.Mureşan, "Chimia macromoleculelor", E.D.P., Bucureşti, (1967).
7. Chmie macromoléculaire", vol.II, Ed.G.Champetier, Paris, (1972).
8. R.Trautman, In "Instrumental Methods of Experimental Biology", Ed.D.Newman, Mac Millan, New York, (1964).
9. S.A.Glikman, "Vvedenie v fiziceskuiu himiiu vîsokopolimerov", Saratov, (1959).
10. V.N.Tzvetkov, V.E.Eskin, S.Ia.Frenkel, "Struktura macromolecul v rastvorah", Izd.Nauka, Moskva, (1964).
11. C.A.Baker, R.J.P.Williams, J.Chem.Soc., 2352, 1956.
12. M.J.R.Cantow, "Polymer Fractionation", Academic Press, New York, London, 1967.
13. E.H.Merz, R.W.Raetz, J.Polym.Sci., 5, 587, (1950).
14. G.Natta, Ricerce Scient, 28, 1473, (1958).
15. C.Uglea, N.Simionescu, D.Feldman, "Rev.Roumaine Chim., 13, 949 (1968).
16. P.S.Francis, R.C.Cooke, J.H.Eliott, J.Polym.Sci, 31, 453, (1958).
17. V.Desreux, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas, 68, 789, (1949).
18. P.J.Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Ithaca, (1953).
19. H.Tompa, "Polymer Solution", Butterworths, Sci.Pub., London, (1956).
20. M.L.Huggins, J.Phys.Chemistry, 46, 151, (1942).
21. M.L.Huggins, Ann. of. the N.Y.Acad.Sci., 43, 1, (1942); J.Chim.Phys.
22. 44, 9, (1947).
22. M.L.Huggins, "Cellulose and celulose derivatives", In High Polymers, vol.V, Interscience, (1955) Eds., E.Ott, H.Spurlin, M.Grafin.
23. R.L.Scott, M.Magat, J.Chem., Phys, 13, 172, (1945).
24. G.V.Schultz, Z.Phys.Chem., 46, 137, (1940).
25. R.L.Scott, Ind.Eng.Chem., 45, 2534, (1953).

26. P.J.Flory, J.Chem.Phys., 9, 66o, 1941; J.Phys.Chem., 1o,51,(1942).
27. M.L.Huggins, J.Chem, Phys, 9, 44o, 1941; J.Chem.Phys., 46,1,(1942).
28. A.R.Schultz, P.J.Flory, J.Am.Chem.Soc., 74, 476o,(1955); J.Polym. Sci., 15, 231,(1955).
29. H.Tompa, Trans.Far.Soc., 45, 1142,(1949).
3o. R.Konigsveld, A.J.Staverman, J.Polym, Sci., 6, 2,3o5 (1968).
31. T.Svedberg, J.B.Nichols, J.Amer.Chem.Soc., 45, 291o,(1923).
32. T.Svedber, K.O.Pedersen, "The Ultracentrifuge", Clarendon Press, Oxford,(194o).
33. D.R.Morey, J.W.Tamblin, J.Appl.Phys., 16, 419,(1945).
34. L.Harris, G.I.Miller, J.Polym.Sci., 7, 377,(1951).
35. A.Oth, Bull.Soc.Chim.Belg., 6o, 137,(1951).
36. A.Oth, Bisops, Compte Rendu, 27 Congr.Chim.Ind., Bruxelles, vol.III, 426,(1954).
37. H.Giesckus, In "Polymer Fractionation", Edited by M.J.R.Cantow, Academic Press,(1967).
38. S.Clesson, J.Polym.Sci., 16, 193, (1955).
39. W.Sholtan, Makromol.Chem., 24, 1o4,(1957).
4o. G.V.Schultz, Z.Phys.Chem., 43, 25,(1939).
41. H.Staudinger, K.Frey, W.Stark, Chem.Ber.,6o, 1782,(1927).
42. H.Staudinger, "Die Hochmolecularen Verbindungen, Springer, Berlin, (196o).
43. L.H.Cragg, H.Hammerschlag, Chem.Rev., 39, 79,(1946).
44. A.Chapire, G.Palma, J.Appl.Polym.Sci, 1o, 955,(1966).
45. R.L.Scott, J.Chem.Phys., 13, 173 (1945).
46. S.Matsumoto, Y.Ohyanagi, Kobunshi Kagaki, 11, 7,(1954).
47. O.Fuchs, Z.Elektrochemie, 6o, 229,(1956).
48. G.V.Schultz, A.Dinglinger, Z.Physik Chem., 43, 47,(1939).
49. T.E.Davis, R.L.Tobias, J.Polym.Sci., 5o, 227,(1961).
5o. H.Mark, R.Raff, "High polymeric Reactions", New York,(1941).
51. L.H.Tung, J.Polym.Sci., 2o, 495,(1956); 24, 333,(1957).
52. G.Bell, J.Polym.Sci., 4, 483,(1943).
53. C.Both, L.R.Beason, J.Polym.Sci., 42, 81,(196o).
54. D.Cleverdon, D.Laker, J.Appl.Chemistry, 1, 1, (1951).
55. E.Hultin, J.Polym.Sci,, 23, 1o3,(1957).
56. F.W.Peaker, I.C.Robb, "Nature", 182, 1591,(1958).

CAPITOLUL II

VISCOZIMETRIA

Sub aspect experimental, vîscozimetria este cea mai simplă metodă pentru caracterizarea polimerilor în soluţie şi, între tehnicile de laborator pentru determinarea maselor moleculare medii, este cea mai veche, fiind propusă de către H.Staudinger şi W.Heuer încă din anul 1930 /7,8/.

Spre deosebire de metoda ultracentrifugării sau a difuziei luminii, care cer o aparatură complicată şi scumpă, vîscozimetria nu are nevoie decît de un simplu vîscozimetru. Datele experimentale obţinute cu ajutorul vîscozimetriei, coroborate cu datele obţinute prin difuzia luminii sau prin osmometrie, permit dobîndirea de informaţii asupra formei şi dimensiunilor geometrice ale ghemului macromolecular în soluţie ca şi asupra calităţii termodinamice a solventului în care a fost dizolvat polimerul. De asemenea, vîscozimetria mai poate fi folosită cu succes la studiul fenomenului de polimolecularitate, la aprecierea gradului de ramificare a macromoleculelor aflate în soluţie ca şi la evidenţierea fenomenului de agregare, atunci cînd polimerul dizolvat poate genera un astfel de fenomen.

1. MASE MOLECULARE MEDII. Ca urmare a procesului de polimerizare sau de policondensare, se formează un amestec de molecule avînd aceeaşi structură chimică, dar deosebindu-se în ceea ce priveşte mărimea maselor moleculare. Asemenea amestecuri au fost numite p o l i m o l e c u l a r e iar fenomenul a dat naştere noţiunii de p o l i m o l e c u l a r i t a t e.

Diversitatea dimensională a macromoleculelor a fost observată de Staudinger încă din anul 1932 /1/, dar noţiunea de polimolecularitate a fost introdusă de Schultz abia cu şase ani mai tîrziu /2/. Deoarece moleculele unui polimer sintetic sau natural sînt diferite ca greutate şi dimensiuni, masa moleculară apare ca o mărime statitstică definită printro valoare medie.

Adeseori, cu scopul de a cunoaşte mai bine unele sau altele dintre proprietăţile fizice ale polimerilor este necesar să se stabilească numărul de molecule cu acelaşi grad de polimerizare. Cînd însă, două macromolecule se deosebesc între ele prin una sau prin cîteva unităţi structurale repetabile, este de aşteptat ca proprietăţile lor fizice să difere foarte puţin, în aceste condiţii împărţirea amestecului polimolecular pe fracţiuni omogene în raport cu masa moleculară apare ca de neconceput. In acest fel, atît cantităţile de polimer pregătite cu scopul de a servi cercetările ştiinţifice cît şi cele transformate în articole de o mai largă sau mai restrînsă utilizare sînt, pînă la urmă, amestecuri polimoleculare. Starea moleculară a unor asemenea amestecuri poate fi caracterizată prin curba de distribuţie după masa moleculară. In cazul polimerilor sintetici, forma curbei de distribuţie depinde de metoda de preparare a polimerului - p o l i d i s - p e r s i a putîndu-se regla într-o anumită măsură prin condiţiile reacţiei de polimerizare, iar în cazul celor naturali - de originea şi mpdul lor de obţinere (V.Cap.I).

Majoritatea metodelor de determinare a maselor moleculare a polimerilor nu permit şi obţinerea curbei de distribuţie după masa moleculară, ci doar a maselor moleculare medii, Aflată în directă legătură cu fenomenul de polimolecularitate, masa moleculară medie conduce, după cum ne vom convinge din cele ce urmează, la valori numerice diferite, pentru masa moleculară a unuia şi aceluiaşi polimer /3,4/.

Dacă masa moleculară, ca mărime statistică, este calculată prin împărţirea masei întregului eşantion la numărul total de molecule care îl alcătuiesc, obţinem m a s a m o l e c u l a r ă m e d i e n u m e r i c ă, redată concis prin relaţia:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum_i n_i} \qquad (1,II)$$

în care $n_1, n_2, \ldots, n_i$ reprezintă numărul de molecule a căror masă moleculară este $M_1, M_2, \ldots, M_i$.

Dacă relaţia (1,II) se scrie sub forma

$$\bar{M}_n = M_1 \frac{n_1}{\sum n_i} + M_2 \frac{n_2}{\sum n_i} + \ldots + M_i \frac{n_i}{\sum n_i} \qquad (2,II)$$

în care, $\frac{n_i}{\sum n_i} = N_i$ este f r a c ţ i u n e a n u m e r i c ă,

se vede fără dificultate modalitatea de mediere şi caracterul statistic al masei moleculare medii.

Metodele cu denumirea de criometrie, ebuliometrie, osmometrie ş.a., bazîndu-se pe măsurarea unui efect proporţional cu fracţiunea numerică, conduc la obţinerea masei moleculare medii numerice.

Cînd pentru calcularea masei moleculare medii se foloseşte nu fracţiunea numerică, ci f r a c ţ i u n e a d e g r e u t a t e

$$\omega_i = \frac{n_i M_i}{\sum n_i M_i} \qquad (3,II)$$

atunci, mediind conform schemei următoare

$$m_1 \frac{\omega_1}{\sum n_i M_i} + M_2 \frac{\omega_2}{\sum n_i M_i} + \ldots + M_i \frac{\omega_i}{\sum n_i M_i} = \frac{\sum_i \omega_i M_i}{\sum n_i M_i} \qquad (4,III)$$

se obţine masa moleculară m e d i e g r a v i m e t r i c ă sau p o n d e r a l ă $\bar{M}_w$. Substituind în (4,II) pe (3,II), obţinem forma uzuală a relaţiei care permite calculul masei moleculare medii ponderale:

$$M_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \qquad (5,II)$$

Metodele experimentale în care efectul măsurat este proporţional cu fracţiunea de greutate a macromoleculelor aflate în soluţie, cum este, de exemplu, difuzia luminii, permit obţinerea masei moleculare medii gravimetrice în conformitate cu relaţia (5,II). Acest tip de masă moleculară medie se obţine şi prin metoda Archibald /5,6/ pe ultracentrifugă cît şi prin metoda vîscozimetrică în unele situaţii speciale

Există şi alte posibilităţi de mediere şi, prin urmare, alte mase moleculare medii, una dintre ele fiind media - Z, definită prin formula

$$\overline{M}_z = \frac{\sum n_i M_i^3}{\sum n_i M_i^2} \qquad (6,II)$$

Atunci cînd determinarea masei moleculare se face cu ajutorul ultracentrifugii prin metoda e c h i l i b r u l u i d i f u z i o - s e d i m e n t a r se obţine o masă moleculară medie ca cea dată de relaţia (6,II).

In comparaţie cu masa moleculară medie numerică şi cu cea ponderală, masa moleculară medie-Z este mai mare, toate trei putînd fi puse în următoarea ordine:

$$\overline{M}_z > \overline{M}_w > \overline{M}_n \qquad (7,II)$$

Pentru compuşii macromoleculari absolut monodisperşi, masele moleculare medii coincid între ele, astfel încît relaţia (7,II) capătă forma:

$$\overline{M}_z = \overline{M}_w = \overline{M}_n \qquad (8,II)$$

In consecinţă, dacă putem determina masa moleculară a unuia şi aceluiaşi polimer prin cel puţin două metode diferite, putem avea informaţii asupra gradului de polimolecularitate a compusului macromolecular respectiv.

Din practica curentă se cunoaşte, că, cu cît polimerul este mai omogen în raport cu masa moleculară, cu atît este mai mare, de exemplu, rezistenţa la şoc, la rupere, la îndoiri repetate etc. Prin urmare, in-

Cda. 46/388 Fasc. 3

teresul manifestat faţă de gradul de polimolecularitate se justifică şi prin faptul că proprietăţile mecanice ale produselor din polimeri depind nu numai de masa moleculară medie, ci şi de nivelul de omogenitate în raport cu masa moleculară.

Există multe metode şi procedee de obţinere experimentală a maselor moleculare medii, dar, din diverse motive, puţine se bucură de o largă utilizare în laboratoarele care studiază proprietăţile fizico-chimice ale polimerilor. In cele ce urmează, vom descrie succint pe cele care sînt folosite mai frecvent.

2. BAZA TEORETICA A METODEI VISCOZIMETRICE.

Negreşit, determinarea vîscozimetrică a maselor moleculare medii ale polimerilor se încadrează în metodologia cea mai simplă şi mai des utilizată, dar se bazează pe teorii complicate, uneori obositoare /9,1o/.

Prima dintre teoriile care se citează cînd vine vorba despre sistemele bicomponente este teoria lui Einstein, publicată de acesta în anul 1906 /11/. După cum se ştie, această teorie presupune că:

- particulele aflate în suspensie au dimensiuni mult mai mari decît moleculele lichidului care le înconjoară, dar mult mai mici decît ale capilarului sau aparatului cu care se măsoară vîscozitatea,
- particulele suspendate au formă sferică, sînt perfect udate de lichidul în care se află iar curgerea vîscoasă este laminară.

In condiţiile arătate, vîscozitatea absolută a suspensiei este redată sub forma generală prin relaţia

$$\eta = \eta_o(1 + 2{,}5\,\varphi_2) \qquad (9,II)$$

în care,

η şi η_o - sînt vîscozităţile absolute ale suspensiei şi solventului pur,

φ_2 - fracţiunea de volum a solutului.

Punînd relaţia (9,II) sub forma

$$\eta_{sp} = 2{,}5\ \varphi_2 \qquad (1o,II)$$

:are,

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_o}{\eta_o}$$ este vîscozitatea specifică,

se observă mai uşor că, în cazul suspensiei de care ne ocupăm, vîscozi-
. tatea depinde numai de volumul total al fazei dispersate, nu şi de di-
mensiunile fiecăreia dintre particule.

Experienţe efectuate cu suspensii coloidale reale, între experienţe şi cea a lui Eirich /12/, au confirmat pe deplin corectitudinea relaţiei (1o,II).

. Au fost făcute şi încercări de generalizare a relaţiei lui Einstein pentru particule suspendate avînd formă sferică. In acest sens, merită a fi amintite încercările teoretice şi experimentale ale lui W.Kuhn /13/ care, în condiţiile unei agitaţii termice intense, a găsit

$$\eta_{sp} = (2{,}5 + \frac{f^2}{16})\ C \qquad (11,II)$$

unde,

$f = \frac{b}{a}$, "b" şi "a" fiind axele unui elipsoid de

rotaţie foarte alungit,

C - concentraţia particulelor aflate în suspensie.

Reluînd calculele lui W.Kuhn şi adoptînd ca model de particulă în suspensie un cilindru lung, subţire şi rigid (baghetă), în condiţiile unei mişcări browniene intense, Huggins /14/ a ajuns la concluzia

$$[\eta] = \text{const.}M \qquad (12,II)$$

$$[\eta] = \lim_{c \to o} \left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)$$

a moleculară a particulelor suspendate.

Tinînd seama că pentru unele serii de polimeri homologi relaţia (12,II) poate fi scrisă sub forma

$$[\eta] = K.M \qquad (13,II)$$

regăsim formula empirică a lui Staudinger /8/:

$$\eta_{sp} = K_m.C.M. \qquad (14,II)$$

unde, K_m - este o constantă depinzînd de masa moleculară.

Dacă H.Staudinger a avut ideea de a lega cel dintîi vîscozitatea ridicată a soluţiilor polimere cu masa moleculară a polimerului dizolvat, H.Mark a avut inspiraţia să publice primul /15/, sub o formă cu valabilitate generală ecuaţia:

$$[\eta] = K.M.^{a} \qquad (15,II)$$

Meritul ecuaţiei (15,II) constă în aceea că leagă de masa moleculară M nu o mărime fizică ce depinde de concentraţie (vîscozitatea specifică η_{sp}) ci o alta care evită această dependenţă şi anume vîscozitatea intrinsecă $[\eta]$. In urma analizei unui bogat material experimental, R.Houwink /16/ a ajuns la concluzia că relaţia (15,II) permite descrierea suficient de exactă a proprietăţilor sistemelor mono sau multicomponente pentru orice formă a moleculei solutului.

Intr-adevăr, în raport cu calitatea termodinamică a solventului, macromoleculele polimerilor liniari pot lua cele mai diverse forme, dacă, bine înţeles, lanţul molecular este suficient de lung.

Experienţa arată că factorul multiplicativ K din (15,II) este o constantă care, depinde de proprietăţile solventului şi substanţei dizolvate iar exponentul a - de forma geometrică a macromoleculelor aflate în soluţie. Astfel, pentru macromoleculele lungi, rigide şi subţiri (baghetiforme) a = 2 iar cînd au formă globulară, a = o, faptul fiind în perfectă concordanţă cu prevederile relaţiei lui Einstein. In cazul intermediar, cînd macromoleculele aflate în soluţie formează ghemuri statistice permeabile pentru solvent, a = 1, dacă masa moleculară

a polimerului nu este prea mare. In general, se admite că pentru polimeri liniari cu grad de polimerizare înalt, în funcţie de natura solventului, exponentul are valoarea cuprinsă între o,5 cînd polimerul se află în

- solvent şi o,8 cînd acelaşi polimer, aflat în solvent termodinamic-bun, formează ghemuri statistice permeabile.

In tabela (1,II) sînt cuprinse valorile constantelor K şi din ecuaţia Kuhn-Mark-Houwink (15,II) pentru un număr de sisteme polimer-solvent devenite clasice, datele referindu-se la soluţii polimere diluate.

Cînd solutul din sistemul binar supus curgerii îl constituie o substanţă macromoleculară, se introduce o nouă mărime fizică şi anume v î s c o z i t a t e a i n t r i n s e c ă. Mărimea fizică în discuţie este definită prin relaţia:

$$[\eta] = \lim_{c \to o} \frac{\eta_{sp}}{c} \qquad (16,II)$$

în care,

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1$$

$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_o}$, fiind dată de raportul dintre vîscozitatea absolută a soluţiei (η) şi cea a solventului (η_o), este vîscozitatea relativă a soluţiei.

Unitatea de măsură a volumului utilizată frecvent în vîscozimetria soluţiilor macromoleculare este decilitrul, de aceea vîscozitatea intrinsecă $[\eta]$ se exprimă în dl/g. Intrucît mărimea $[\eta]$ nu are dimensiunile unei vîscozităţi absolute, Uniunea Internaţională de Chimie Pură şi Aplicată (I.U.P.A.C.) a recomandat /17/, în anul 1952, folosirea denumirii de i n d i c e l i m i t ă d e v î s c o z i t a t e, însă, contrar recomandării făcute, în prezent se utilizează mult, fiind mai simple, denumirile de v î s c o z i t a t e i n t r i n s e c ă ş i v î s c o z i t a t e c a r a c t e r i s t i c ă.

Tabela (1,II)

Valoarea constantelor K şi a în ecuaţia lui Kuhn,Mark şi Houwink

$$[\eta] = K \cdot M^a$$

Polimerul	Solventul	$10^4 \cdot K$	a	T, °C	$10^3 \cdot M$
1. Polistiren	Ciclohexan	8,4	0,50	34	3,9-320
2. Polistiren	Ciclohexan	7,0	0,50	34	110-1000
3. Polistiren	Benzen	4,17	0,60	25	1,0 - 11,0
4. Polistiren	Toluen	1,18	0,72	25	100 - 600
5. Polistiren	Toluen	3,7	0,62	30	200 - 1800
6. Poliizopren	Benzen	5,02	0,67	25	0,4 - 1500
7. Polimetil metacrilat	Acetonă	4,25	0,62	20	
8. Polipropilenă	Decalină	1,00	0,80	135	
9. Polipropilenă	Xilen	1,76	0,83	105	11,2 - 180
10. P.C.de vinil	Ciclohexanonă	0,11	1,00	25	16,6 -138
11. Polimetilmetacrilat	Cloroform	0,33	0,85	20	500 - 1000
12. Poliacetat de amil	Cloroform	0,1	0,92	30	120 -4800
13. Poliacrilonitril	Dimetilformamid	2,33	0,75	25	30 - 260
14. Poliacrilamidă	Apă	0,63	0,80	25	10 - 5000
15. Nitroceluloză	Nitrobenzen	0,61	0,945	25	68 - 224
16. Polivinilacetat	Acetonă	0,99	0,75	20	45 - 420
17. Polidimetilsiloxan	Benzen	2,00	0,78	20	34 - 114
18. Celuloză	Acetonă	47,0	0,84	20	67 - 2665
19. Policarbonat	Cloroform	28	0,50	20	15 - 60
20. Polivinilacetat	Benzen	5,63	0,62	30	26 - 860

Desigur, vîscozitatea intrinsecă poate fi privită ca o măsură a pierderii de energie, pierdere condiţionată de frecarea macromoleculelor izolate de moleculele solventului. Acesta este şi motivul pentru care toate teoriile referitoare la vîscozitatea soluţiilor polimere operează cu concentraţii mici astfel încît interacţiunile directe între moleculele solutului să poată fi neglijate sau chiar excluse.

Vîscozitatea redusă

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_o}{\eta_o} \qquad (17,II)$$

a unei soluţii de concentraţie "C" finită, caracterizează interacţiunea macromoleculelor atît prin contacte directe, cît şi prin intermediul solventului, în mod indirect.

Din consideraţiuni absolut generale, ambele tipuri de interacţie pot fi descrise cu o singură funcţie de concentraţie F(C), rapid crescătoare pe măsura trecerii de la soluţiile diluate la cele concentrate.

Avînd în vedere faptul că cele două tipuri de interacţie de care am vorbit mai sus depind de fracţiunea de volum ocupată de ghemurile macromoleculare în soluţie, forma funcţiei F(C) nu este greu de stabilit. Intr-adevăr, dacă volumul macromoleculelor din soluţie este proporţional cu produsul $C.[\eta]$ şi volumul soluţiei cu $[\eta]$, este natural să luăm

$$\frac{\frac{\eta_{sp}}{C}}{[\eta]} = F([\eta].C) \qquad (18,II)$$

Dezvoltînd funcţia $F([\eta].C)$ în serie după puterile argumentului $[\eta].C$ avem:

$$F([\eta].C) = 1 + k.[\eta].C + k''.[\eta]^2.C^2 + \ldots$$

şi

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = 1 + k'[\eta]^2.C + k''.[\eta]^3.C^2 + \ldots. \qquad (19,II)$$

Insă, cum lucrăm cu soluţii diluate, putem renunţa la termenul trntic şi atunci avem:

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + k[\eta]^2 C \qquad (2o,II)$$

Această relaţie, exprimînd dependenţa vîscozităţii soluţiilor polimere de concentraţie C, este cunoscută în fizico-chimia polimerilor sub denumirea de e c u a ţ i a l u i H u g g i n s şi a fost publicată de acesta în anul 1942 /18/.

Coeficientul k din (2o,II) reflectă gradul de interacţie al

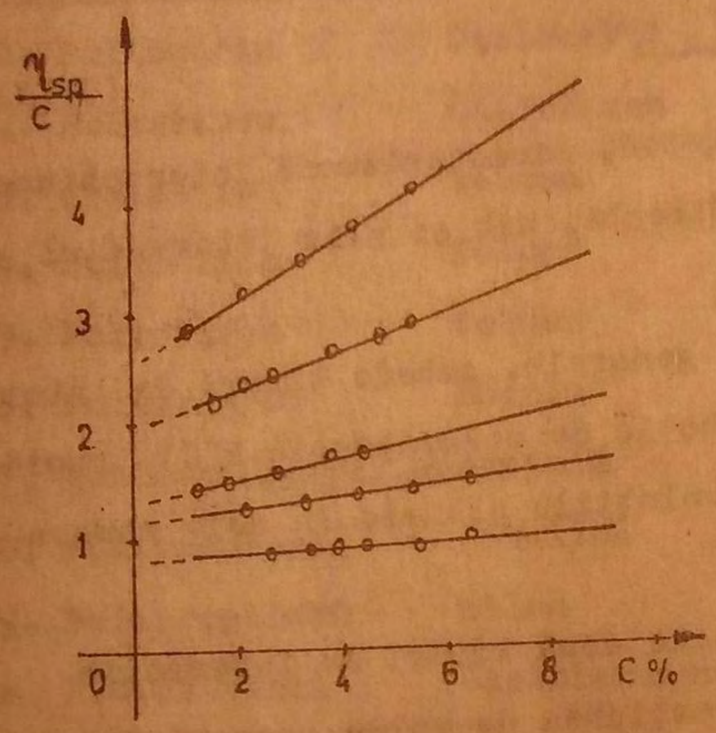


Fig.1,II. Dependenţa mărimii $\frac{\eta_{sp}}{C}$ de concentraţia C pentru soluţii ale fracţiilor de P.B.M.A.-terţiar în acetat de butil /38/.

macromoleculelor care se găsesc în soluţie. In ceea ce priveşte valoarea lui k, aceasta creşte odată cu înrăutăţirea calităţii termodinamice a solventului faţă de polimerul împreună cu care formează soluţia. In acest sens, literatura precizează că în θ - solvenţi $k' \simeq 0,5$, iar în solvenţi termodinamic-buni, valorile acestei constante, numită c o n s t a n t a l u i H u g g i n s, oscilează între o,2 şi o,3 /19/.

Cînd este vorba despre polimeri liniari cu masa moleculară suficient de mare, se presupune că macromolelculele pot forma în soluţie ghemuri statistice. Adică fiecare lanţ macromolecular trece prin diverse configuraţii, faptul conducînd la ideea unei distribuţii a macromoleculelor după dimensiunile lor efective chiar şi în cazul absenţei fenomenului de polimolecularitate. Stabilirea formei distribuţiei după distanţa între capetele lanţului macromolecular este relativ uşor de realizat în

cadrul termodinamicii statistice a lanţurilor polimere.

După cum se ştie, drept măsură a dimensiunilor medii a ghemurilor macromoleculare este considerată distanţa pătratică medie dintre capetele lanţului $(\bar{h}^2)^{1/2}$.

Dacă polimerul se află în soluţie, pot exista interacţiuni de tipul polimer-polimer sau polimer-solvent. Cînd la interacţiunile polimer-polimer participă segmente statistice ale aceluiaşi lanţ macromolecular apar forţe considerabile de repulsie. Dacă macromolecula are catena suficient de lungă, au loc apropieri întîmplătoare ale atomilor sau grupelor de atomi aflate în puncte îndepărtate ale catenei, urmarea fiind creşterea dimensiunilor ghemului macromolecular.

Dacă interacţiunile despre care vorbeam au loc într-adevăr, atunci dimensiunile pătratice medii $(\bar{h}^2)^{1/2}$ trebuie să difere de mărimile $(\bar{h}_o^2)^{1/2}$ stabilite în absenţa interacţiunilor amintite.

Cu scopul de a explica acest complicat fenomen, P.J.Flory, T.G.Fox /2o/ şi T.Orofino /2o,21/ au pornit de la ideea că volumul ghemului macromolecular, de formă geometrică mai mult sau mai puţin sferică depinde nu numai de structura şi lungimea lanţului macromolecular, ci şi de natura solventului în care se află.

Cu prilejul investigaţiei la care ne referim, autorii citaţi au introdus noţiunea de "v o l u m e x c l u s" , echivalentă cu o altă noţiune, mai frecvent utilizată, şi cunoscută sub denumirea de "c o e f i c i e n t d e g o n f l a r e". Acest coeficient de gonflare, notat în mod obişnuit cu α , apare datorită faptului că lanţul macromolecular real, ca şi segmentele statistice din care teoretic este compus, au volum finit, ca urmare, două asemenea elemente (segmente de lanţ) nu pot ocupa în acelaşi timp, acelaşi volum. In θ - solvenţi, cînd efectele de interacţie la mare distanţă sînt nule, dimensiunile ghemului macromolecular sînt determinate de lungimea şi de structura catenei macromoleculare. In solvenţi termodinamic-buni contactele polimer-solvent sînt energetic mai avantajoase decît cele polimer-polimer

sau solvent-solvent, în modul acesta ghemul macromolecular, imobilizînd în interiorul său o cantitate de solvent, își va mări dimensiunile. Dacă într-adevăr lucrurile se petrec după cum am arătat, mărimea fizică reprezintă măsura abaterii dimensiunilor ghemului statistic de la dimensiunile acestuia în θ - solvenți.

Notînd cu $(\bar{h}^2)^{1/2}$ dimensiunile ghemului statistic în solvenți termodinamic-buni și cu $(\bar{h}_\theta^2)^{1/2}$ dimensiunile aceluiași ghem în solvenți - θ, ecoeficientul de gonflare α se poate defini prin relația:

$$\alpha = \frac{(\bar{h}^2)^{1/2}}{(\bar{h}_\theta^2)^{1/2}} \qquad (21,II)$$

Teorii mai mult sau mai puțin riguroase, cum sînt teoriile lui H.Kuhn /22,23/ sau B.Zimm /24/, ale lui Debye-Bueche /25/ sau Kirkwood-Rieseman /26,27/ stabilesc între vîscozitatea caracteristică $[\eta]$, masa moleculară M și dimensiunile statistice $(\bar{h}^2)^{1/2}$, o relație de forma:

$$[\eta] = \phi \cdot \frac{(\bar{h}^2)^{3/2}}{M} \qquad (22,II)$$

valabilă cînd polimerul aflat în soluție poate forma ghemuri statistice gaussiene, acesta fiind cazul solventului - θ. Pentru acest caz, cea mai riguroasă dintre teoriile asupra vîscozității soluțiilor polimere dă pentru constanta ϕ valoarea $2,84.10^{23}$. In asemenea condiții relațiile (15,II) și (22,II) se scriu sub forma:

$$[\eta]_\theta = K_\theta \cdot M^{0,5} \qquad (23,II)$$

$$[\eta]_\theta = 2,84.10^{23} \frac{(\bar{h}_\theta^2)^{3/2}}{M} \qquad (24,II)$$

Tinînd seama de faptul că în solvenți termodinamic-buni avem $[\eta] \neq [\eta]_\theta$ și luînd în considerare formula (21,II), putem da relației (24,II) forma

$$[\eta] = \phi \cdot \frac{(\bar{h}_\theta^2)^{3/2}}{M} \cdot \alpha^3 \qquad (25,II)$$

care, în literatura de specialitate, este cunoscută sub denumirea de "f o r m u l a l u i F l o r y".

In relaţia (25,II) coeficientul ϕ, reflectînd abaterea de la forma sferică a volumului hidrodinamic al ghemului statistic macromolecular, poartă denumirea de "c o n s t a n t a l u i F l o r y".

Analizînd un bogat material experimental, provenit din măsurători proprii şi din literatură, Flory a ajuns la concluzia că ϕ este o constantă universală avînd valoarea $2{,}1.10^{23}.mol.^{-1}$, /28/.

In anul 1958, cu cinci ani mai tîrziu de la publicarea cărţii lui Flory, "Principles of Polymer Chemistry", O.B.Ptiţin şi Iu.E.Eisner au publicat un articol /29/ prin care demonstrau că în solvenţi termodinamic-buni ghemul macromolecular nu poate fi socotit gaussian. În acest sens, autorii citaţi au arătat că dimensiunile ghemului statistic în θ - solvenţi sînt date de relaţia

$$(\bar{h}_\theta^2)^{1/2} = A.N^{1/2} \qquad (26,II)$$

iar în solvenţi termodinamic-buni de

$$(\bar{h}^2)^{1/2} = A.N^{\frac{1+\varepsilon}{2}} \qquad (27,II)$$

unde,

ε - este abaterea de la statistica Gauss,

A - lungimea segmentului statistic,

N - nr. de segmente statistice din lanţul macromolecular.

Astfel stînd lucrurile, înseamnă că efectele de volum, care în solvenţi termodinamic-buni sînt diferite de zero, schimbă caracterul coeficientului ϕ dintr-o mărime constantă într-una variabilă, funcţie de mărimea abaterii de la statistica Gauss.

Potrivit rezultatelor teoriei lui Ptiţin şi Eisner /29 /, forma analitică a dependenţei lui ϕ de ε este dată de relaţia

$$\phi(\varepsilon) = 2{,}86.10^{23}\,(1 - 2{,}63\,\varepsilon + 2{,}86\,\varepsilon^2) \qquad (28,II)$$

iar legătura între mărimea efectelor de volum şi mărimea abaterii de la statistica Gauss de

$$\varepsilon = \frac{\alpha^2 - 1}{5\alpha^2 - 3} \qquad (29,II)$$

din care se poate constata că

$$0 < \varepsilon \leq 0{,}20 \qquad (30,II)$$

Confruntată, după elaborarea ei, cu rezultate experimentale îngrijit obţinute de către Krigbaum şi Carpenter /30/, teoria lui Ptiţin şi Eisner şi-a dovedit pe deplin corectitudinea şi viabilitatea, astăzi fiind recunoscută de către toţi specialiştii care lucrează în domeniul soluţiilor polimere.

In lumina celor expuse mai sus, anume a dependenţei vîscozităţii caracteristice $[\eta]$ nu numai de volumul efectiv al ghemului macromolecular proporţional cu $(\bar{h}^2)^{1/2}$, ci şi de calitatea termodinamică a solventului, devine clară insuficienţa relaţiei (21,II) de definire a coeficientului de gonflare α, recomandîndu-se determinarea acestui parametru din relaţia

$$\alpha = \left(\frac{[\eta]}{[\eta]_\theta}\right)^{\frac{1}{3}} \qquad (31,II)$$

Lucrarea /31/ precizează că dimensiunile statistice neperturbate $(\bar{h}_\theta^2)^{1/2}$, determinate folosind relaţia

$$(\bar{h}_\theta^2)^{1/2} = \left(\frac{[\eta]_\theta \cdot}{\phi}\right) \qquad (32,II)$$

cu $\phi = 2{,}1.10^{23}.mol.^{-1}$ pot depăşi dimensiunile statistice neperturbate reale cu 10 - 15%, faptul demonstrînd convingător cît de mare poate fi eroarea, dacă se ignorează dependenţa coeficientului ϕ de α .

3. VISCOZITATEA DE GRADIENT. CAZUL SOLUTIILOR DILUATE. Este cunoscut de multă vreme /1/ că soluţiile polimere nu se supun legii lui Newton, lege care leagă forţa de frecare F de gradientul vitezei dv/dy şi de coeficientul de vîscozitate η

$$F = \eta \cdot \frac{dv}{dy} S \qquad (33,II)$$

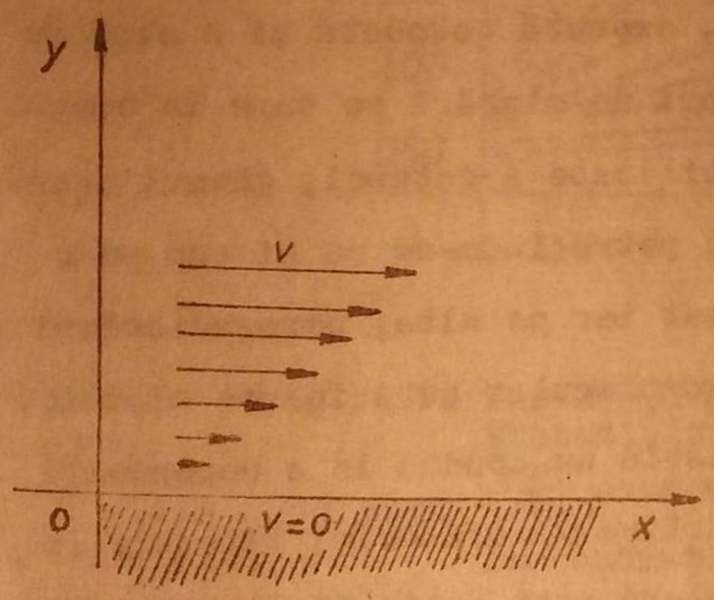


Fig.2,II. Gradientul vitezei în curentul laminar.

Dacă raportăm forţa de frecare la mărimea suprafeţei S pe care se produce frecarea, obţinem tensiunea tangenţuală de forfecare τ , adică:

$$\tau = \frac{F}{S} \qquad (34,II)$$

sau încă,

$$\tau = \eta \cdot \frac{dv}{dy} \qquad (35,II)$$

In sensul arătat, curgerea soluţiilor polimere prin capilare este nenewtoniană şi întrucît vîscozitatea unor astfel de lichide depinde de mărimea gradientului vitezei, s o l u ţ i i l e p o l i m e r e n u s î n t l i c h i d e n e w t o n i e n e.

Dar, în afara tensiunii de forfecare τ, asupra vîscozităţii fluidelor nenewtoniene influenţează şi alţi factori, ca, de exemplu, forma geometrică a macromoleculei. Astfel, dacă macromoleculele au forma nesimetrică, puternic alungită, în curentul laminar ele vor avea tendinţa să se orienteze cu axa mare în lungul liniilor de curent, fenomenul fiind observat în 1930 de către Staudinger /1/.

Mai complicat este cazul macromoleculelor cu catena elastică, filiforme care pot forma în soluţie ghemuri statistice.

Ghemul statistic, aflat în soluţia care curge laminar în spaţiul dintre doi cilindri coaxiali sau într-un capilar, executînd o mişcare de translaţie în sensul curentului, execută totodată şi o mişcare rotaţională. Ca urmare a celor două tipuri de mişcări pe care le efectuează şi în funcţie de gradul de flexibilitate a catenei, ghemul macromolecular capătă o formă alungită, totul petrecîndu-se ca şi cum pe o direcţie edificiul amintit ar fi comprimat iar pe alta, perpendiculară pe prima, ar fi extins. Dacă lanţul macromolecular este foarte elastic, comprimarea şi extinderea ghemului statistic nu conduc la o dependenţă însemnată a vîscozităţii soluţiei de mărimea gradinetului vitezei. In cazul opus însă, cînd catena macromoleculară este puţin flexibilă, ghemul macromolecular se va deforma mai mult sau mai puţin după cum viteza de curgere va fi mai mare sau mai mică, faptul reflectîndu-se în aceea că vîscozitatea soluţiei va depinde de mărimea gradinetului vitezei.

Intre factorii care influenţează mărimea vîscozităţii caracteristice pot fi incluşi, alături de gradientul vitezei, masa moleculară a polimerului dizolvat şi calitatea termodinamică a solventului. Cînd se urmăreşte efectuarea unor măsurători comparative este de preferat ca influenţa diferiţilor factori asupra vîscozităţii caracteristice să fie minimă.

Intrucît în θ - solvenţi valoarea volumului exclus este minimă ($\alpha = 1$), tot minimă va fi şi influenţa solventului asupra vîscozităţii caracteristice. Prin urmare, efectuarea de măsurători în solvenţi - θ

constituie o modalitate de eliminare a unor influenţe nedorite asupra mărimii fizice $[\eta]$ care ne interesează.

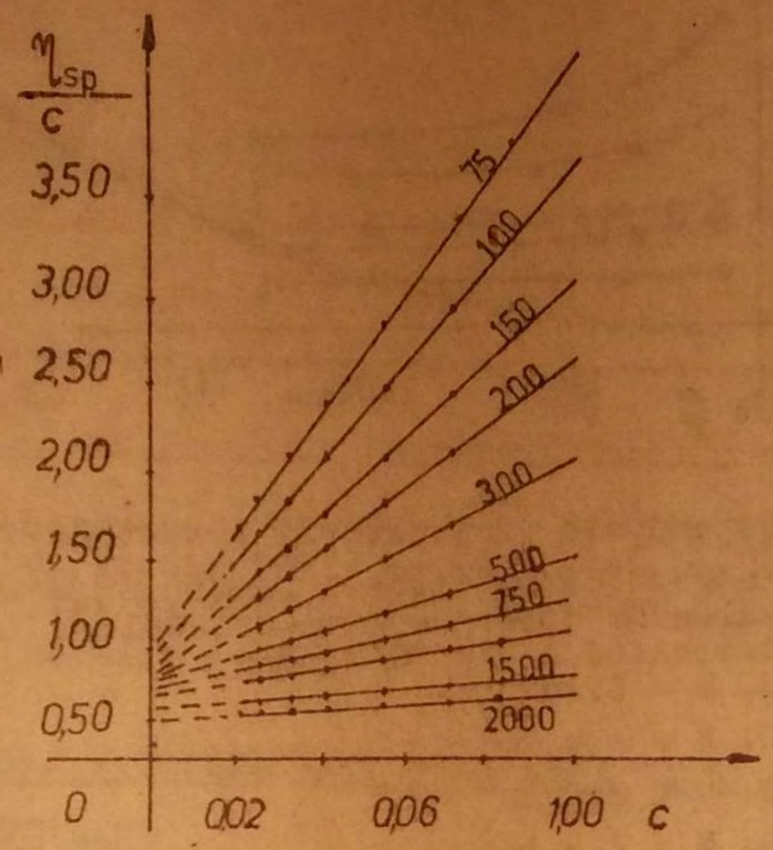


Fig.3,II. Influenţa gradientului vitezei asupra vîscozităţii caracteristice. $\frac{\eta sp}{C}$ este exprimată în $\frac{g}{cm^3} \cdot 10^4$, iar concentraţia C - în $\frac{g}{100\ cm^3}$. Cifrele de pe grafice reprezintă valorile numerice ale gradientului vitezei exprimat în secunde la minus unu /37/.

In cazul frecvent întîlnit - al soluţiilor polimere diluate conţinînd macromolecule liniare cu catena flexibilă - influenţa gradientului vitezei asupra vîscozităţii este decelabilă doar pentru mase moleculare mari, graficul din fig.4.II servind ca suport al afirmaţiei făcute /1,32/.

Avînd importanţă practică şi teoretică în acelaşi timp, dependenţa vîscozităţii caracteristice $[\eta]$ de gradientul q = dv/dy al vitezei interesează mai mult decît dependenţa $\eta_{sp} = f(q)$. Kuhn /33/ şi Saito /34/ au arătat că dependenţa vîscozităţii caracteristice de gradientul vitezei poate fi descrisă cu precizie suficientă de ecuaţia:

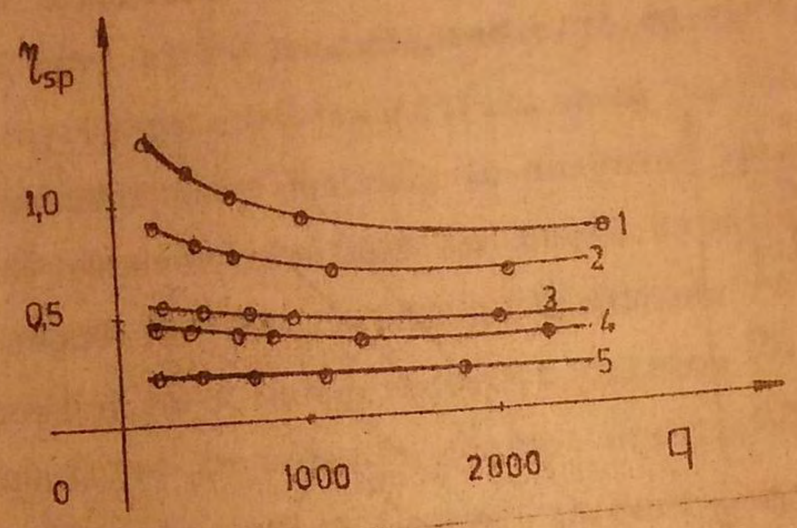


Fig.4.II. Dependența vîscozității specifice η_{sp} de gradientul vitezei pentru un polistiren de diferite mase moleculare în tetralină la 2o °C/1,32/.
1. $M = 6.1o^5$
2. $M = 4,4.1o^5$
3. $M = 2,8.1o^5$
4. $M = 2,5.1o^5$
5. $M = 1,2.1o^5$

$$[\eta] = [\eta]_o(1 - \beta_1 q^2 + \beta_2 q^4 - \beta_3 q^6 + \ldots) \qquad (36,II)$$

în care,

$[\eta]_o$ - este vîscozitatea caracteristică la gradienți ai vitezei q=o

$\beta_1 i \beta_2 i \beta_3$ - sînt coeficienți depinzînd de forma și dimensiunile macromoleculelor aflate în soluție.

In afara de ecuația (36,II), care poate servi da instrument de obținere a vîscozității caracteristice la gradient nul $[\eta]_o$ în laboratoare se folosesc multe alte metode și metodologii între care merită a fi citată metoda dublei extrapolări a lui Mussa și Tablino/35/.

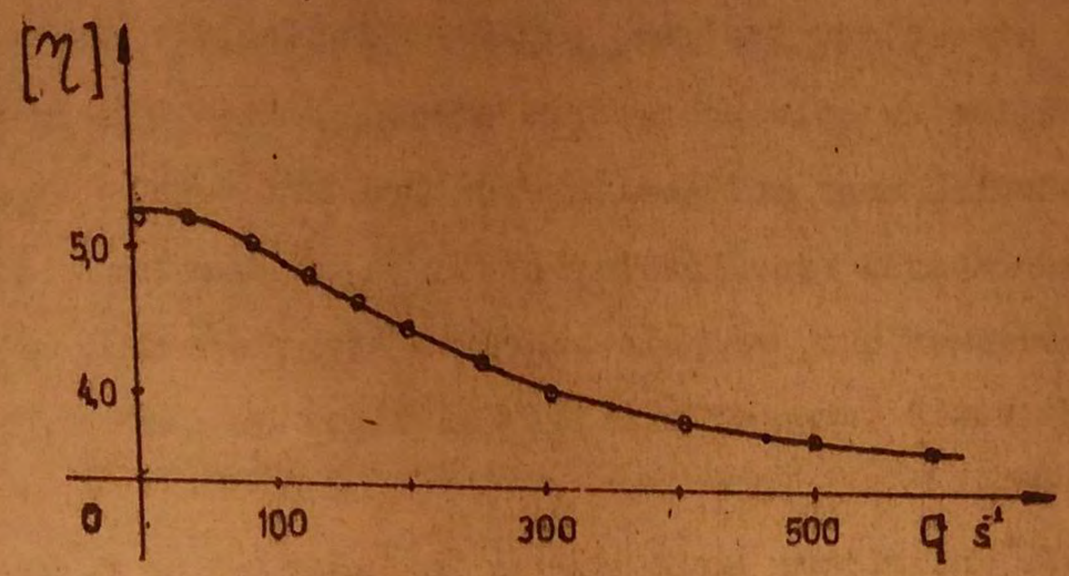


Fig.5,II. Dependenţa vîscozităţii caracteristice de gradientul q pentru soluţiile fracţiei 5_3 ale polibutilmetacrilatului terţiar /39/.

4. VISCOZITATEA INTRINSECA SI UTILIZAREA EI LA DETERMINAREA MASEI MOLECULARE

Vîscozimetria - metodă experimentală necesitînd aparatură simplă şi uşor accesibilă - permite obţinerea unor importante şi variate informaţii asupra polimerului dizolvat. Această productivă metodă de investigare practică debutează în cuasitotalitatea cazurilor cu determinarea vîscozităţii caracteristice. Odată cunoscută, această mărime fizică fundamentală notată cu $[\eta]$, ne poate conduce la cunoaşterea masei moleculare, a dimensiunilor şi formei geometrice a macromoleculelor aflate în soluţie, ca şi a altor parametri caracterîzînd moleculele polimerului pe care îl studiem.

In domeniul fizicii şi chimiei polimerilor, vîscozimetria are - ca metodă relativă de determinare a masei moleculare - o importanţă aparte deoarece poate fi folosită în întreg intervalul ce rprezintă interes practic pentru acest parametru molecular.

Cînd deja a fost stabilită aplicabilitatea unei anumite relaţii, cum ar fi, de exemplu, relaţia (15,II) a lui Kuhn, Mark şi Houwink, şi u fost determinate constantele K şi a pentru sistemul polimer-solvent

prezentînd interes, simplitatea şi comoditatea fac din vîscozimetrie o metodă practică şi atractivă. Desigur, unele dificultăţi mai apar, dar acestea pot fi depăşite relativ uşor. Spre exemplu, dacă vîscozimetria este folosită la studiul unor polimeri prezentînd fenomenul de polimolecularitate, interpretarea rezultatelor obţinute se complică întrucîtva, de aceea într-un asemenea caz, trebuie acordată atenţie mai mare raportului dintre vîscozitatea caracteristică $[\eta]$ şi tipul de masă moleculară medie care intersează.

Afirmaţiile anterioare trebuie puse în legătură cu faptul că, de regulă, constantele a şi K din (15,II) se stabilesc pentru un polimer fracţionat, neafectat, deci, de fenomenul de polimolecularitate.

Utilizarea relaţiei $[\eta] = K.M^a$ în cazul unui polimer polidipers permite obţinerea masei moleculare medii vîscozimetrice $\bar{M}_v$, care se deosebeşte de alte mase moleculare medii, cum ar fi $\bar{M}_n$ şi $\bar{M}_w$.

Raportul între $\bar{M}_v$, $\bar{M}_n$ şi $\bar{M}_w$ depinde de caracterul distribuţiei după masa moleculară a polimerului studiat, distribuţie care trebuie cunoscută, dacă se urmăreşte stabilirea valorilor lui $\bar{M}_n$ şi $\bar{M}_w$ plecînd de la valoarea lui $\bar{M}_v$.

Se poate demonstra uşor, că dacă pentru un polimer monodispers este satisfăcută o relaţie de tipul

$$[\eta]_m = K.M^a \quad , (m = \text{monodispers}) \qquad (37,II)$$

iar pentru altul, prezentînd fenomenul de polimolecularitate, are loc o relaţie de forma

$$[\eta]_p = K.(\bar{M}_v)^a, \quad (p = \text{polidispers}) \qquad (38,II)$$

în care,

$$\bar{M}_v = \left[\frac{\sum_i n_i.M_i^{a+1}}{\sum_i n_i.M_i} \right]^{\frac{1}{a}} \qquad (39,II)$$

K - avînd aceeaşi valoare atît în (37,II) cît şi în (38,II).

Nu este greu de observat că, dacă a = 1, masa moleculară medie vîscozimetrică $\bar{M}_v$ se identifică cu $\bar{M}_w$. Intr-adevăr, dacă în (39,II) se înlocuieşte a prin 1 rezultă

$$\frac{\sum_i n_i \cdot M_i^2}{\sum_i n_i \cdot M_i} = M \qquad (40,II)$$

care nu este altceva decît masa moleculară medie ponderală $\bar{M}_w$.

Dar cum în majoritatea cazurilor cînd se studiază vîscozimetric soluţiile diluate ale polimerilor, se obţine $0,5 \leq a \leq 1$, rezultă că $\bar{M}_v$ va fi, ca valoare, mai aproape de $\bar{M}_w$ decît de $\bar{M}_n$. Intr-adevăr, potrivit calculelor efectuate de Schaefgen şi Flory /36/, pentru a = 0,5 avem

$$\bar{M}_n : \bar{M}_v : \bar{M}_w = 1 : 1,76 : 2, \qquad (41,II)$$

pentru a = 1,

$$\bar{M}_n : \bar{M}_v : \bar{M}_w = 1 : 2 : 2 \qquad (42,II)$$

iar pentru cazul general

$$\bar{M}_n : \bar{M}_v : \bar{M}_w = 1 : \left[(1+a) \cdot \Gamma(1+a)\right]^{\frac{1}{a}} : 2 \qquad (43,II)$$

unde, $\Gamma_{(1+a)}$ - este funcţia gamma de (1 + a).

După cum se poate vedea, valoarea rapoartelor $\bar{M}_v : \bar{M}_n$ şi $\bar{M}_v : \bar{M}_w$ nu depinde de diversele valori ale maselor moleculare medii şi, în consecinţă, relaţia (38,II) poate fi scrisă atît pentru $\bar{M}_n$ cît şi pentru $\bar{M}_w$, cu precizarea că de fiecare dată constanta K va avea altă valoare. Altfel spus, înseamnă că, în afară de (38,II), putem scrie

$$[\eta]_p = K_2 \cdot (\bar{M}_n)^a \qquad (44,II)$$

şi

$$[\eta]_p = K_3 \cdot (\bar{M}_w)^a \qquad (45,II)$$

Cele spuse pot fi interpretate şi în sensul că, măsurînd vîscozitatea intrinsecă a unor eşantioane polimere caracterizate prin aceeaşi funcţie de distribuţie după masa moleculară, cu determinarea valorilor constantelor a; K_1; K_2 şi K_3, se pot obţine toate cele trei tipuri de mase moleculare medii $\bar{M}_n$, $\bar{M}_v$ şi $\bar{M}_w$.

In ceea ce priveşte vîscozitatea intrinsecă, valoarea acesteia se stabileşte plecînd de la ecuaţia lui Huggins (v.2o,II) construind graficul funcţiei

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = f(C)$$

care, pentru soluţii polimere, diluate, este o linie dreaptă. Pe baza graficului construit se obţine apoi mărimea fizică în cauză:

$$\lim_{C \to o} \frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] \qquad (46,II)$$

Avînd, pe de o parte, masele moleculare ale fracţiilor polimerului studiat, determinate printr-o metodă absolută ca, de exemplu, osmometria, iar pe de altă parte - vîscozităţile caracteristice ale aceloraşi fracţii, se construieşte un grafic în coordonate logaritmice pe baza uneia dintre relaţiile (44,II) sau (45,II) apoi se calculează valorile constantelor a şi K.

Intr-adevăr, logaritmînd, să spunem, ecuaţia (45,II), se obţine:

$$\log [\eta]_p = \log K_3 + a.\log \bar{M}_w \qquad (47,II)$$

care, pentru soluţii diluate, este o dreaptă. Panta acestei drepte ne dă pe a iar intersecţia cu ordonata pe K_3, (fig.6,II).

Dacă o privim din unghiul de vedere al simplităţii aparaturii utilizate, după cum rezultă din cele expuse, metoda vîscozimetrică este comodă şi avantajoasă. Apreciind-o însă dupăprecizia cu care este determinată masa moleculară, nu întotdeauna situaţia ne mulţumeşte, faptul explicîndu-se prin aceea că dimensiunile macromoleculelor sînt acelea

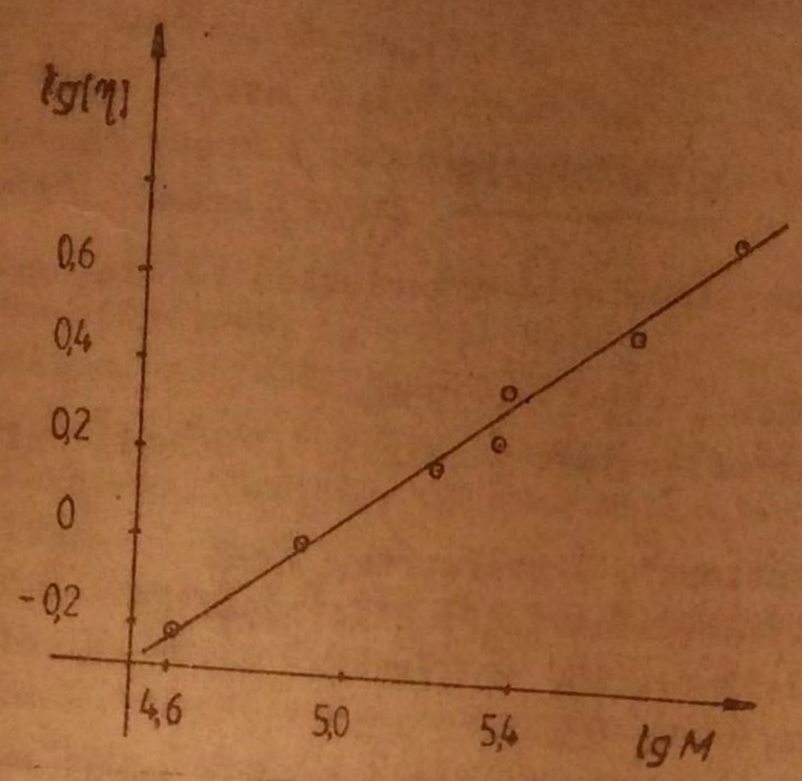


Fig.6.II. Graficul dependenţei log[η]de log M pentru soluţii ale cauciucului polibutadienic în benzen /4o/.

care determină vîscozitatea intrisecă şi nu masa moleculară. Pentru una şi aceeaşi masă moleculară, macromolecula poate fi liniară cu ramificaţii ceea ce de fiecare dată se reflectă alt fel în vîscozitatea intrinsecă. Atunci cînd constantele a şi K au fost stabilite pentru un polimer liniar şi apoi sînt folosite (prin ecuaţia lui Kuhn, Mark şi Houwink) la determinarea masei moleculare a unui polimer avînd ramificaţii, eroarea făcută poate fi nepermis de mare. In concluzie, vîscozimetria poate fi recomandată ca metodă relativă de determinare a masei moleculare, iar cînd este folosită, trebuie respectate întocmai condiţiile în care constantele a şi K au fost experimental obţinute.

Cota. 46/983 Fasc. 4

BIBLIOGRAFIE

1. H.Staudinger, "Die hochmolecularen organischen Verbindungen", Berlin, (1932).
2. G.Schultz, Z.Elektrochem., 44, 1o2, (1938).
3. P.J.Flory, "principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, (1953).
4. H.Tompa, "Polymer Solutions", Butterworts, (1956).
5. W.J.Archibald, Ann.N.Y.Acad.Sci., 4B, 211, (1952).
6. W.J.Archibald, J.Appl.Phys., 18, 362, (1947).
7. H.Staudinger, W.Heuer, Ber., 63, 222, (1930).
8. H.Staudinger, "Vjsokomoleculiarnje organiceschie soedinenia", Himteoret., (1935), Leningrad.
9. H.S.Green, "The Molecular Theory of Fluids", Amsterdam, (1952).
1o. H.Yamakawa, "The Modern Theory of Polymer Solutions", New York, (1971).
11. A.Einstein, Ann. der Physik, 19, 289, (1906).
12. F.Eirich, Koloid, Z., 74, 275, (1936); 81, 7, (1937)
13. W.Kuhn, Z.Phys. Chem., A.161, 1, (1932); Koll. Z., 62, 269, (1932)
14. M.L.Huggins, J.Phys.Chem., 43, 439, (1939).
15. H.Mark, "Der Feste Körper", Leipzig, Hirzel, (1938).
16. R.Houwink, J.Prakt.Chem., 157, 15, (1940).
17. I.U.P.A.C., "Report on Nomenclature in the Field of Macromolecules" J.Polym.Sci., 8, 257, (1952).
18. M.Huggins, J.Amer.Chem.Soc., 64, 2716, (1942).
19. J.Piseman, F.Eirich, J.Polym.Sci., 4, 417, (1949).
2o. P.J.Flory, T.G.Fox, J.Am.Chem.Soc., 73, 1904, (1951).
21. T.Orofino, P.J.Flory, j.Chem.Phys., 26, 1o67, (1957).
22. H.Kuhn, Habilitationsschrift, Basel, (1946).
23. H.Kuhn, J.Colloid Sci., 5, 331, (1950).
24. B.Zimm, J.Chem.Phys., 24, 269, (1956).
25. P.Debye, A.Bueche, J.Chem.Phys., 16, 573, (1948).
26. J.Kirkwood, J.Rieseman, J.Chem.Phys., 16, 565, (1948).
27. J.Kirkwood, J.Rieseman, J.Chem.Phys., 17, 442, (1949).
28. P.J.Flory, L.Mandelkern, J.B.Kinsiger, W.B.Schultz, J-Amer, Chem. Soc., 74, 3364, (1952).
29. O.B.Ptiţin, Iu.E.Eisner, J.F.Him., 32, 2464, (1958).
3o. W.R.Krigbaum, D.Carpenter, J.Phys.Chem., 59, 1166, (1955).

31. V.N.Tzvetkov, V.E.Eskin, S.Ia.Frenkel, "Struktura macromolecul v rastvorah", Moskwa, Nauka,(1964).
32. S.R.Rafikov, S.A.Pavlova, I.I.Tverdohlebova, "Metodj opredelenia moleculiarnja vesov i polidispersnosti vjskomlekuliarnjh soedinenii", Moskwa,(1963).
33. W.Kuhn, H.Kuhn, J.Polym.Sci, 5, 519,(1950).
34. N.Saito, J.Phys.Soc.Japan, 6, 302,(1951).
35. C.Mussa, V.Tablino, POLYMER, 1, 266,(1960).
36. J.R.Schaefgen, P.J.Flory, J.Amer.Chem.Soc.,70, 2709,(1948).
37. Ch.Tanford, "Physical Chemistry of Macromolecules", New York, London,(1961).
38. M.Kojokariu, V.S.Skazka, K.G.Berdnikova, Vjsokomlekuliarnje Soedinenia, 8, Nr.6, 1063,(1966).
39. M.Cojocaru, "Teza de doctorat", Leningrad,(1967).
40. R.L.Scott, W.Carter, M.Magat, J.Am.Chem.Soc., 71, 220,(1949).

CAPITOLUL III

DIFUZIA LUMINII

Ca metodă investigativă, difuzia luminii este una dintre cele mai frecvente şi mai perfecţionate metode actuale utilizate în laboratoarele de fizico-chimia polimerilor. Măsurînd intensitatea luminii difuzate lateral faţă de direcţia fascicolului monocromatic incident, poate fi determinată, pe de o parte, masa moleculară şi dimensiunile macromoleculei aflate în soluţie, iar pe de alta, gradul de polimolecularitate şi cel de al doilea coeficient de virial.

O caracteristică importantă a acestei metode este aceea că permite determinarea maselor moleculare cu suficientă precizie într-un interval de valori foarte larg (10^4 - 10^7).

Principal, măsurătorile constau în plasarea soluţiei polimere pe direcţia de propagare a fascicolului de lumină şi în stabilirea intensităţii luminii difuzate sub diferite unghiuri. Efectuarea măsurătorilor necesită însă o acurateţă deosebită atît în privinţa tehnicii experimentului, cît şi a aparaturii folosite.

1. ELEMENTE DE TEORIE A DIFUZIEI LUMINII. Potrivit teoriilor existente, difuzia luminii poate fi privită ca un rezultat al interacţiunii cîmpului electromagnetic cu moleculele mediului prin care se propagă acest cîmp. Raza de lumină (unda electromagnetică), trecînd printr-un mediu sau altul, slăbeşte în intensitate provocînd oscilaţii forţate în învelişul electronic al atomilor şi moleculelor care, la rîndul lor, devin surse de radiaţie secundară în toate direcţiile cu lungime de undă egală celei absorbite. Cea mai însemnată parte a radiaţiei secundare anterior numite, se anihilează reciproc într-un proces de interferenţă. Urmare a agitaţiei termice, apar microfluctuaţii ale

densităţii care atrag după sine microfluctuaţii ale indicelui de refracţie, faptul explicînd astfel de ce în procesul de interferenţă a radiaţiilor secundare anihilarea nu este totală. Cantitatea de radiaţii care nu dispare în procesul de interferenţă este chiar lumina difuzată, pusă în evidenţă fotometric sau printr-un alt procedeu.

Intensitatea luminii difuzate de mediul dispers este definită prin polarizabilitatea diferită a moleculelor solventului faţă de cea a particulelor suspendate ca şi prin concentraţia şi dimensiunile acestora din urmă.

Dacă mediul dispers ori soluţia sînt suficient de diluate, centrii radianţi emit radiaţii independent unul de altul şi efectul total nu este altceva decît suma radiaţiilor particulelor individuale.

Cînd particulele difuzate sînt izotrope şi mici în raport cu lungimea de undă folosită, intensitatea luminii difuzate nu depinde de unghiul de difuzie.

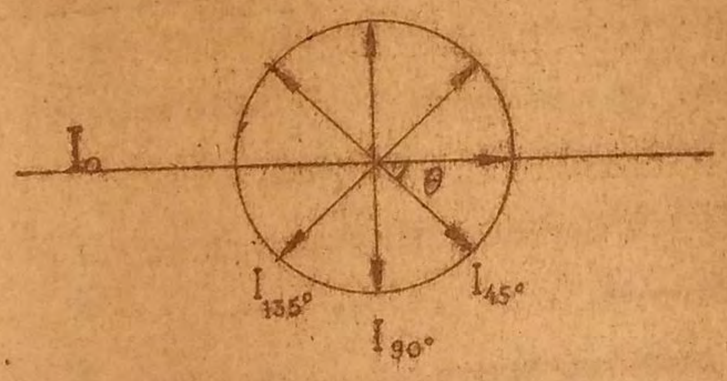


Fig.1,III. Diagrama luminii difuzate în cazul particulelor mici.
θ - este unghiul de difuzie.

Astfel, pentru o anumită concentraţie, intensitatea luminoasă difuzată de soluţie este cu atît mai mare, cu cît sînt mai mari dimensiunile individuale ale particulelor aflate în soluţie, de aici şi apariţia ideii determinării dimensiunilor particulelor pe baza măsurării intensităţii luminii difuzate.

Ghemurile statistice, formate de către polimerii liniari în soluţie diluată, sînt optic-izotrope, dar pentru mase moleculare mari dimensiunile lor medii nu mai pot fi socotite mici în raport cu lungimea de undă folosită. In acest din urmă caz, intensitatea luminii difuzate

va depinde de unghiul de difuzie cu atît mai mult, cu cît dimensiunile elementului difuzant sînt mai mari.

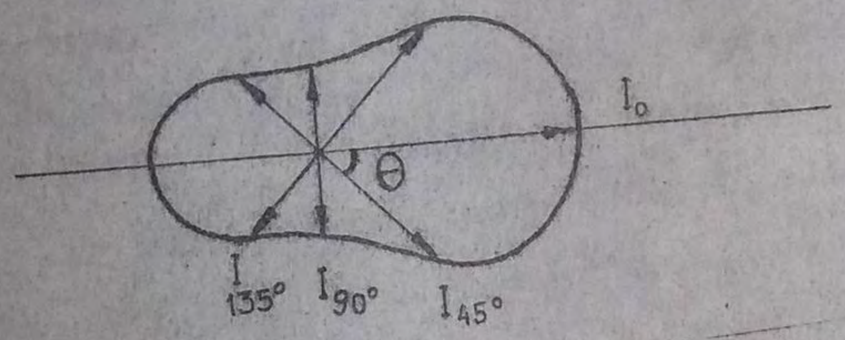


Fig.2.III. Dependenţa intensităţii luminii difuzate de unghiul de difuzie θ, în cazul particulelor mari.

Fenomenul de difuzie a luminii, adică de împărştiere a luminii în diferite direcţii în raport cu direcţia fasciculului incident, împreună cu fenomenul de absorbţie, dacă acesta există, conduce, după cum s-a văzut, la slăbirea intensităţii luminoase incidente.

Dacă mediul prin care trece fasciculul luminos este de grosime x şi totodată neabsorbant, intensitatea luminoasă scade numai datorită difuziei după o lege de forma:

$$I = I_o \cdot e^{-\tau x} \qquad (1,III)$$

unde,

I_o - este intensitatea fasciculului luminos incident,

I - este intensitatea fasciculului transmis, în punctul x,

τ - fiind coeficientul de turbiditate.

Logaritmînd membrul stîng şi membrul drept ai egalităţii (1,III) şi dezvoltînd apoi logaritmul în serie, obţinem:

$$\tau = \frac{1}{x} \cdot \frac{I_o - I}{I_o} \qquad (2,III)$$

relaţie care ne arată că, pentru sisteme incolore, turbiditatea poate fi determinată experimental prin compararea fotometrică a intensităţii luminoase I şi I_o, x - drumul optic al luminii prin sistemul difuzat fiind o contantă a aparatului.

Cînd însă la difuzie se adaugă şi absorbţia (cazul sistemelor optice colorate), datele obţinute fotometric redînd efectul difuziei

însumat cu al absorbţiei, coeficientul de turbiditate poate fi determinat numai pe cale turbidimetrică. Intr-adevăr, dacă logaritmăm ecuaţia (1,III), obţinem uşor

$$= \frac{2,303}{x} - \log. \frac{I_o}{I} \qquad (3,III)$$

relaţie în care,

$$\log \frac{I_o}{I} = D \qquad (4,III)$$

este densitatea optică citită direct pe un tambur gradat al turbidimetrului.

2. DIFUZIA LUMINII IN SISTEME CU PARTICULE MICI

a) Gazul ideal rarefiat. Să presupunem că într-un gaz rarefiat o rază luminoasă monocromatică plan polarizată, cu lungimea de undă λ se propagă cu viteza v după direcţia OX. Mărimea vectorului electric al undei luminoase de care ne ocupăm este dată, la momentul t în punctul x de pe direcţia de propagare, de relaţia:

$$\vec{E}_o = \vec{E}_{oM} \cdot \sin \frac{2\pi}{\lambda}(x - v.t) \qquad (5,III)$$

în care,

E_{oM} - este amplitudinea radiaţiei incidente.

O moleculă de gaz presupusă izotropă, aflată în calea undei a cărei ecuaţie este (5,III), poate fi asimilată cu un dipol oscilant $\vec{P}$ în fază cu cîmpul incident:

$$\vec{P} = \alpha \cdot \vec{E}_o \qquad (6,III)$$

sau încă,

$$\vec{P} = \alpha \cdot \vec{E}_{oM} \cos \frac{2\pi}{\lambda}(x - vt) \qquad (7,III)$$

în care α - este polarizabilitatea moleculei de gaz izotrope.

Valoarea într-un punct dat M a modulului vectorului electric din unda difuzată este dată, potrivit teoriei electromagnetice clasice a luminii, de relaţia:

$$E_M(r,\varphi) = \frac{1}{r.v^2} \cdot \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} \cos\theta \qquad (8,III)$$

în care,

θ - este unghiul dintre vectorii electrici ai undei incidente şi celei difuzate,

r - este distanţa de la centrul difuzant pînă la punctul în care se face observaţia.

Intensitatea luminoasă difuzată, măsurată în punctul $M(r,\theta)$ este, prin definiţie, dată de relaţia

$$I(r,\theta) = \left[E_M(r,\theta)\right]^2 \qquad (9,III)$$

pe care, dacă avem în vedere relaţiile (5,III), (7,III) şi (8,III), o putem transcrie sub forma:

$$I(r,\theta) = \frac{16.\pi^4.\alpha^2}{r^2.\lambda^4} I_o \cos^2\theta \qquad (1o,III)$$

în care,

$E^2_{oM} \equiv I_o$ - reprezintă intensitatea luminoasă a fasciculului incident.

Dacă relaţia (1o,III) dă intensitatea luminii în cazul fasciculului incident polarizat, expresia corespunzătoare pentru cazul luminii incidente nepolarizate este chiar relaţia lui Rayleigh:

$$I(r,\theta) = \frac{8.\pi^4.\alpha^2.I_o}{r^2.\lambda^4}(1+\cos^2\theta) \qquad (11,III)$$

Lucrurile stau aşa deoarece, în general, o rază de lumină nepolarizată poate fi descompusă în două raze polarizate avînd planele de vibraţie ale vectorilor electrici perpendiculare. Pentru fiecare din aceste două raze-componente putem obţine cîte o expresie de forma celei de la (1o,III), expresii pe care, dacă le însumăm, regăsim pe (11,III).

Sistemele difuzante care dau pentru lumina difuzată intensităţi luminoase satisfăcînd relaţia (11,III) se numesc sisteme Rayleigh.

b) <u>Coeficientul de trubiditate şi raportul Rayleigh</u>. Rămînînd în limitele cazului precedent, cel al gazului perfect, să reamintim că, prin definiţie, moleculele acestuia nu reacţionează nici într-un fel, prin urmare, moleculele gazului perfect se comportă ca centre difuzante independente.

Dacă fenomenul de difuzie luminoasă este extins la un volum V conţinînd N molecule de gaz perfect, intensitatea luminii difuzate, într-o asemenea situaţie, este de forma:

$$I(r,\theta) = \frac{N}{V} \; I(r,\theta) \qquad (12,III)$$

relaţie în care, $I(r,\theta)$ este dat de (11,III).

Introducînd notaţia:

$$\frac{N}{V} = N_o \qquad (13,III)$$

şi luînd în considerare pe (11,III), putem scrie:

$$I(r,\theta) = \frac{8\pi^4}{\lambda^4} I_o \frac{1+\cos^2\theta}{r^2} N_o \cdot \alpha^2. \qquad (14,III)$$

relaţie care mai poate fi prezentată şi sub forma:

$$\frac{8\pi^4}{\lambda^4} (1+\cos^2\theta) N_o \alpha^2 = \frac{I(r,\theta)r^2}{I_o} = R \qquad (15,III)$$

unde,

$$R = \frac{I(r,\theta)r^2}{I_o} \qquad (16,III)$$

este raportul Rayleigh şi r - distanţa de la particula difuzantă pînă la observator.

Lumina care se propagă printr-un mediu optic neomogen este difuzată, după cum am văzut, în toate direcţiile, intensitatea fasciculului incident scăzînd exponenţial, v.rel. (1.III).

Cunoscînd că intensitatea luminii difuzate este mică în raport cu intensitatea fasciculului incident, spre exemplu $I_{90} : I = 1o^{-6}$, putem scrie pe (1,III) sub forma

$$\tau = \frac{1}{x} \cdot \frac{I_o - I_t}{I_o} \qquad (17,III)$$

interpretînd coeficientul de turbiditate ca fiind egal cu slăbirea relativă a intensităţii luminoase pe unitatea de lungime în direcţia x.

Se poate arăta că, dacă se sumează intensităţile luminoase difuzate după toate direcţiile din spaţiu, se obţine o legătură simplă între raportul Rayleigh R_θ şi coeficientul de turbiditate τ după cum urmează

$$\tau = \frac{16 \cdot \pi}{3} \cdot R_\theta \cdot \frac{1}{1 + \cos^2\theta} \qquad (18,III)$$

iar pentru $\theta = 90^o$

$$\tau = \frac{16 \cdot \pi}{3} \cdot R_{90} \qquad (19,III)$$

3. SOLUTII DILUATE CONTININD SUBSTANTE CU MOLECULA MICA.

Moleculele lichidului simplu, chiar dacă sînt toate de aceeaşi mărime, se comportă ca nişte centre difuzante care nu sînt independente ca în cazul gazulzi perfect rarefiat. In acest caz - al lichidelor simple - intensitatea totală a luminii difuzate nu coincide cu intensitatea difuzată de o moleculă multiplicată prin numărul de molecule difuzante. Interacţiunea razelor de lumină difuzată provenind de la molecule aflate în cuasireţeaua structurală a lichidului, se identifică cu fenomenul de interferenţă şi conduce la o înseamnată scădere a intensităţii luminii difuzate.

A.Einstein /3/ şi independent de el, Smoluchowski /8/ au studiat fenomenul de difuzie a luminii în lichide din punct de vedere termodinamic. Considerînd fenomenul de difuzie ca o urmare a fluctuaţiilor termice ale densităţii lichidului, el a obţinut pentru coeficientul de tur-

biditate τ următoarea expresie:

$$\tau = \frac{32 \cdot \pi^3 KT}{3\lambda^4} \cdot \beta \cdot \left[n \cdot \frac{dn}{dp} \right]^2 \qquad (2o,III)$$

în care,

k - este constanta lui Boltzmann,

T - temperatura absolută,

β - coeficientul de compresibilitate a lichidului

p - presiunea hidrostatică,

n - indicile de refracţie al lichidului

Interpretarea dată de Einstein fenomenului de difuzie a luminii este bazată pe teoria fluctuaţiilor. Potrivit acestei teorii, difuzia luminii este cauzată de fluctuaţiile de densitate din soluţie presupune a fi identice cu fluctuaţiile din lichidul pur şi de fluctuaţiile de concentraţie a substanţei dizolvate, apărute ca rezultat al agitaţiei termice a moleculelor.

In generalizarea dată de P.Debye /6/, se compară energia termică medie a substanţei dizolvate cu energia necesară nivelării fluctuaţiilor de densitate. Potrivit acestei idei, coeficientul de turbiditate τ trebuie să aibe o formă asemănătoare relaţiei (2o,III) cu precizarea că raportul

$$k \cdot T : \left(\frac{\partial \Pi}{\partial C}\right)_C$$

este unul din factorii ce intră în expresia lui. Adică,

$$\tau = \frac{32\,\pi^3}{3\lambda^4} \cdot \frac{k \cdot T}{C \cdot \left(\frac{\partial \Pi}{\partial C}\right)} \cdot n^2 \cdot C^2 \left(\frac{\partial n}{\partial C}\right)^2 \qquad (21,III)$$

unde,

Π - este presiunea osmotică,

π - este numărul 3,14 şi nu trebuie confundat cu Π.

C - este concentraţia soluţiei,

n - indicele de refracţie.

Dacă soluţia la care ne raportăm este o soluţie ideală, ea se supune legii lui Van't Hoff

$$\frac{\pi}{C} = \frac{R.T}{M} \qquad (22,III)$$

Derivînd pe (22,III) în raport cu concentraţia C şi înlocuind în (21,III), rezultă:

$$\tau = \frac{32\pi^3}{3\lambda^4} \frac{n_o^2}{N_A} \left(\frac{\Delta n}{\Delta C}\right)^2 C.M. \qquad (23,III)$$

unde,

$n \simeq n_o$ - indicele de refracţie al soluţiei poate fi aproximat cu cel al solventului în cazul cînd $C \longrightarrow o$,

$\frac{\partial n}{\partial C} \simeq \frac{\Delta n}{\Delta C}$ - este incrementul indicelui de refracţie,

N_A - este numărul lui Avogadro,

C - concentraţia soluţiei,

M - masa moleculară a solutului,

λ - lungimea de undă a radiaţiei folosite.

Introducînd notaţia:

$$H = \frac{32\pi^3}{3\lambda^4} \frac{n_o^2}{N_A} \left(\frac{\Delta n}{\Delta C}\right)^2 \qquad (24,III)$$

relaţia (23,III) capătă un aspect mai simplu:

$$\frac{H.C}{\tau} = \frac{1}{M} \qquad (25,III)$$

Egalitatea (25,III) a fost dedusă în baza legii lui Van't Hoff, lege care, după cum se ştie, este valabilă pentru soluţii ideale. Soluţiile polimere, chiar extrem diluate, se abat mult de la idealitate. In cazul acesta, al soluţiilor neideale, presiunea osmotică este dată de o formă modificată a legii lui Van't Hoff, anume de relaţia:

$$\frac{\pi}{C} = R.T\left(\frac{1}{M} + A_2.C + A_3.C + \ldots\right) \qquad (26,III)$$

în care,

A_2, A_3,.... sînt ecoficienţii de virial.

Evident, în această situaţie, relaţia (25,III) trebuie scrisă sub forma:

$$\frac{H.C}{\tau} = \frac{\partial}{\partial C}\left(\frac{\pi}{R.T}\right) \qquad (27,III)$$

Luînd acum, derivata funcţiei (26,III) care dă presiunea osmotică a unei soluţii reale, obţinem:

$$\frac{H.C}{\tau} = \frac{1}{M} + 2.A_2.C + 3.A_3.C^2 + \cdots \qquad (28,III)$$

Cînd se lucrează cu soluţii diluate, termenul conţinînd pe C^2 putînd fi omis, relaţia (28,III) capătă forma:

$$\frac{H.C}{\tau} = \frac{1}{M} + 2.A_2.C \qquad (29,III)$$

Deoarece raportul R_θ al lui Rayleigh poate fi măsurat cu precizie mai bună decît coeficientul de trubiditate τ, ecuaţia (29,III) se scrie sub forma:

$$(1 + \cos^2\theta)\,\frac{K.C}{R_\theta} = \frac{1}{M} + 2.A_2.C \qquad (3o,III)$$

trecerea de la τ la R_θ făcîndu-se în baza relaţiei (18,III). In (3o,III) a fost utilizată notaţia:

$$K = \frac{2.\pi^2 n_o^2}{\lambda^4.N_A}\left(\frac{\Delta n}{\Delta C}\right)^2 \qquad (31,III)$$

în care, n - este indicele de refracţie al soluţiei, n_o - cel al solventului iar N_A - numărul lui Avogardo.

Pentru $\theta = 9o^o$, ecuaţia (3o,III) devine:

$$\frac{K.C}{R_{9o}} = \frac{1}{M} + 2.A_2.C \qquad (32,III)$$

de unde se vede că:

$$\lim_{C \to o} \frac{K.C}{R} = \frac{1}{M} \qquad (33,III)$$

Se menţionează că ecuaţiile (29,III) şi (3o,III) sînt aplicabile numai în cazul macromoleculelor izotrope şi mici în comparaţie cu lungimea de undă folosită. După cum s-a mai arătat, dimensiunile L ale particulelor aflate în soluţie sînt socotite mici, dacă este satisfăcută condiţia:

$$L \leqslant \frac{\lambda}{2o} \qquad (34,III)$$

în care,

λ - este lungimea de undă folosită,

L - dimensiunea particulei.

Cînd se lucrează, spre exemplu, cu lumină verde a cărei lungime de undă este λ = 55o nm, condiţia (34,III) arată că:

$$\frac{\lambda}{2o} = \frac{55o\ nm}{2o} = 27,5\ nm \qquad (35,III)$$

Însă, după cum se constată experimental, 27,5 nm reprezintă dimensiunile unui ghem statistic căruia îi corespunde o masă moleculară $M \simeq 5o,ooo$.

Dacă (29,III) se foloseşte la calculul unor mase moleculare mai mari decît cele pentru care a fost dedusă ecuaţia amintită, apar erori mari datorate, în special, efectului de interferenţă internă. Aceasta înseamnă că, dacă

$$L > \frac{\lambda}{2o}$$

interferenţa ce apare pe seama diferenţei de drum optic poate juca un rol însemnat, trebuind a fi luat în considerare.

Deci, cînd întinderea geometrică a particulei aflate în soluţie depăşeşte $\frac{\lambda}{2o}$, aceasta nu mai poate fi asimilată cu un centru difuzant unic. Pe figura (3,III) sînt indicate doar două centre difuzante, spre a ilustra apariţia diferenţei de drum optic ce stă, de fapt, la originea fenomenului de interferenţă.

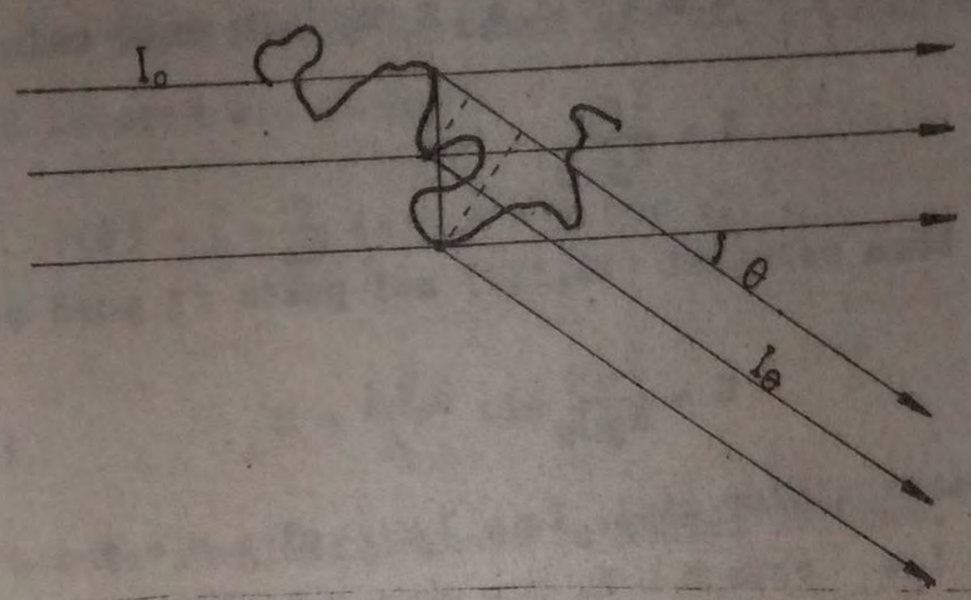


Fig.3,III. Difuzia luminii pe particule comparabile ca dimensiuni cu lungimea de undă folosită şi apariţia diferenţei de drum optic.

Experimental se constată că, în direcţia unghiului de difuzie $\theta = 180^o$, intensitatea luminii difuzate este mai mică decît în direcţia $\theta = o$, faptul însemnînd că în raport cu perpendiculara pe fasciculul indident ($\theta = 90^o$), distribuţia intensităţii luminii difuzate prezintă asimetrie. In mod schematic, o asemenea distribuţie este ilustrată în figura (2,III).

Fenomenul de interferenţă internă ce apare cînd în soluţie se află particule mari nu este, după cum pare, un inconvenient, ci, dimpotrivă, folosind acest fenomen, se pot obţine noi informaţii privitoare la macromoleculele aflate în soluţie.

4. SOLUTII CU PARTICULE MARI

In paragraful precedent ne-am ocupat de sistemele în care particulele aflate în soluţie diluată aveau dimensiuni mici, putînd fi considerate ca dipoli radianţi izolaţi. Dacă dimensiunile particulei difuzante sînt comensurabile cu lungimea de undă folosită în măsurători, începe să apară fenomenul de interferenţă internă şi, odată cu aceasta, dependenţa intensităţii luminii difuzate de unghiul de observaţie.

Pentru a ţine seama de efectul interferenţei interne se introduce un coeficient de **a s i m e t r i e** Z definit prin relaţia:

$$Z = \frac{I_\theta}{I_{\pi-\theta}} \qquad (36,III)$$

definiţie care, pe baza relaţiei (16,III) mai poate fi pusă şi sub forma:

$$Z = \frac{R_\theta}{R_{\pi-\theta}} \qquad (37,III)$$

In cazul particulelor mici, $I_\theta = I_{\pi-\theta}$ şi **c o e f i c i e n t u l d e a s i m e t r i e** este Z = 1. Din momentul cînd particulele aflate în soluţie au dimensiuni comparabile cu lungimea de undă, I_θ începe să depăşească valoric pe $I_{\pi-\theta}$ şi, astfel, Z > 1. Aceasta este, de fapt, şi criteriul pe baza căruia se ştie dacă în soluţie se află particule mari sau mici.

Teoria difuziei luminii de către particulele mari aflate în soluţie, operează cu o funcţie numită **f a c t o r d e i n t e r f e r e n ţ ă i n t e r n ă**, sau **f u n c ţ i a** P(θ) a lui Debye definită prin relaţia /9/:

$$P(\theta) = \frac{R_\theta}{R_o} \qquad (38,III)$$

unde,

R_θ - este raportul Rayleigh pentru intensitatea de lumină difuzată sub unghiul θ,

R_o - raportul Rayleigh pentru lumina difuzată sub unghiul $\theta = o$

Aşa cum este definită prin (36,III), funcţia lui Debye depinde de unghiul de difuzie θ care, la rîndul lui, depinde de forma şi dimensiunile geometrice ale particulei difuzante, aceasta reflectînd complexitatea fenomenului şi a factorului de interferenţă P(θ).

Forma analitică a funcţiei P(θ), analoagă factorului de interferenţă în fenomenul de difracţie a razelor X, a fost obţinută de Lord Rayleigh şi Gans /1c,11/ pentru particule sferice, de Neugebauer /5/

- pentru cele cilindrice şi de P.Debye - pentru ghemuri statistice /9/.

Pentru particulele de formă globulară (sferică), factorul de interferenţă internă are forma:

$$P(\theta) = \left[-\frac{3}{x^3}(\sin x - x\cos x)\right]^2 \qquad (39,III)$$

în care,

$$x = \frac{2\pi D}{\lambda'}\sin\frac{\theta}{2}$$

$\lambda' = \frac{\lambda}{n}$ - este lungimea de undă în mediul difuzat,

D - diametrul globulei.

In cazul particulelor polidifuzante cu forme cilindrice (cilindri lungi, subţiri şi rigizi), factorul de difuzie $P(\theta)$ are următoarea formă analitică:

$$P(\theta) = \frac{1}{x}\int^{2x}\frac{\sin t}{t}\,dt - \left(\frac{\sin x}{x}\right)^2 \qquad (40,III)$$

în care,

t - este variabilă de integrare,

$$x = \frac{2\pi L}{\lambda'}\sin\frac{\theta}{2}$$

L - lungimea particulei de formă cilindrică.

Pentru polimerii liniari cu catenă flexibilă, polimeri care pot forma în soluţii ghemuri statistice de tip gaussian, Debye a stabilit următoarea formă pentru funcţia $P(\theta)$ care îi poartă şi numele

$$P(\theta) = \frac{2}{x^2}\left[e^x - (1 - x)\right] \qquad (41,III)$$

unde,

$$x = \frac{2}{3}\left[\frac{(\bar{h}^2)^{1/2}}{\lambda}\,2.\pi.\sin\frac{\theta}{2}\right]^2$$

$(\bar{h}^2)^{1/2}$ - dimensiunile statistice ale ghemului.

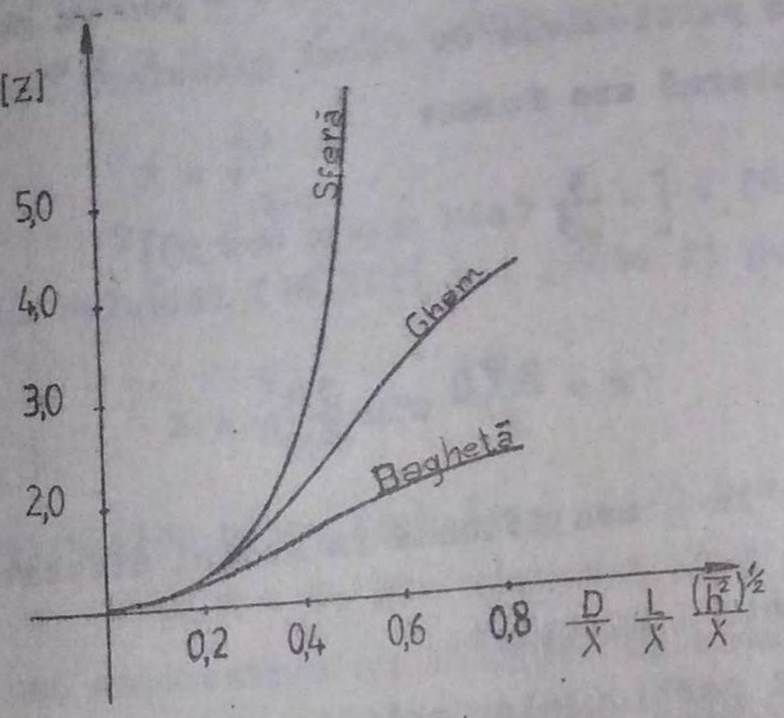


Fig.4,III. Dependenţa asimetriei Z a particulelor difuzante de dimensiunile şi forma acestora.

In figura (4,III) este prezentată asimetria caracteristică Z ca funcţie de $\frac{(\bar{h})^{1/2}}{\lambda}$, $\frac{L}{\lambda}$, şi $\frac{D}{\lambda}$, pentru trei forme geometrice de bază pe care macromoleculele aflate în soluţie le pot avea.

Se precizează că

$$[Z] = \left[\frac{I_{45^o}}{I_{135^o}}\right]_{C=o} \qquad (42,III)$$

C - fiind concentraţia soluţiei.

Rămînînd, în cele ce urmează, tot în limitele cazului "particule mari în soluţii diluate", vom constata că există două metode fundamentale pe baza cărora pot fi interpretate rezultatele măsurătorilor experimentale: metoda asimetriei şi metoda dublei extrapolări.

a) <u>M e t o d a a s i m e t r i e i</u>. Făcîndu-se uz de relaţiile (37,III) şi (38,III) se poate da coeficientului de asimetrie [Z] o formă sugestivă şi practică totodată:

$$[Z] = \lim_{C \to 0} \frac{P(45^o)}{P(135^o)} \qquad (43,III)$$

în care,

$P(45^o)$ şi $P(135^o)$ sînt valorile funcţiei $P(\theta)$ cînd $\theta = 45^o$ şi respectiv, $\theta = 135^o$.

Intrucît Z nu este funcţie liniară de concentraţie, se reprezintă grafic nu $Z = Z(c)$, ci

$$\frac{1}{Z-1} = f(c) \qquad (44,III)$$

funcţie care pentru concentraţii mici, este aproximată bine printr-o dreaptă, v.figl.(5,III).

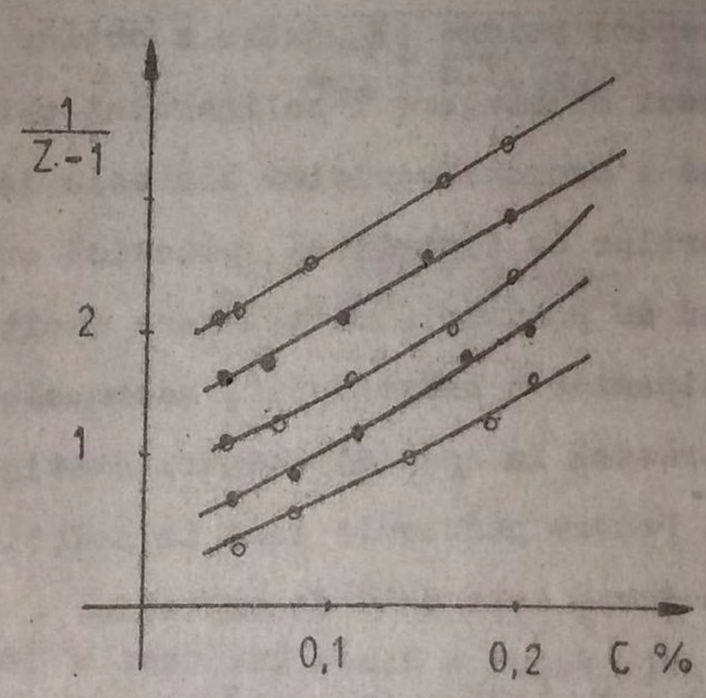


Fig.5.III. Obţinerea experimentală a asimetriei [Z] (Fracţii ale P.M.M.A, în acetonă /12/).

Pe măsură ce dimensiunile particulelor aflate în soluţie cresc, valoarea coeficientului de asimetrie Z creşte şi ea pentru oricare dintre modelele de particule adoptate. In acest caz, legătura între asimetrie şi forma particulelor de solut se face printr-o relaţie ca (43,III) sau printr-o alta echivalentă.

Cînd experimental se constată că asimetria satisface condiţia

$$Z > 1$$

este semnul că ecuaţia (3o,III) şi-a încetat valabilitatea, locul ei

fiind luat acum de o relaţie în care figurează factorul de corecţie P(θ):

$$\frac{K.C}{R_\theta}(1+\cos^2\theta) = \frac{1}{M.P(\theta)} + 2.A_2C \qquad (45,III)$$

Din (45,III) se vede că:

$$\lim_{C\to 0}\frac{K.C}{R_\theta}(1+\cos^2\theta) = \frac{1}{M.P(\theta)} \qquad (46,III)$$

ceea ce înseamnă că pentru a determina masa moleculară reală a particolelor aflate în soluţie trebuie cunoscută valoarea funcţiei de difuzie P(θ).

Din cele spuse anterior reiese că pentru a obţine informaţii asupra dimensiunilor sau masei moleculare a polimerului este necesar a se cunoaşte forma geometrică a macromoleculelor din soluţie.

Majoritatea polimerilor de importanţă practică au catena filiformă, flexibilă şi grad de polimerizare mai mare decît 1oo. În funcţie de calitatea termodinamică a solventului, macromoleculele cu astfel de caracteristici formează în soluţie ghemuri statistice mai mult sau mai puţin afînate. Pentru particule care în soluţie au o astfel de formă geometrică funcţia Debye este dată de expresia:

$$P(\theta) = \frac{2}{x^2}\left[e^{-x} - (1-x)\right]$$

$$\text{cu}\quad x = \frac{2}{3}\left[\frac{(\overline{h^2})^{1/2}}{\lambda'}\,2.\pi.\sin\frac{\theta}{2}\right]^2$$

considerînd că argumentul x este mic şi dezvoltînd în serie această formă a factorului de interferenţă internă, rezultă:

$$P(\theta) \simeq 1 - \frac{x}{3} \qquad (47,III)$$

Dacă scriem pe (47,III) sub forma

$$P(\theta) = 1 - \frac{8\pi^2}{9\lambda'^2}\overline{h^2}\sin^2\frac{\theta}{2} \qquad (48,III)$$

ţinînd totodată seama de (43,III), obţinem:

$$[Z] = \frac{1 - \frac{8\pi^2}{9\lambda'^2} h^2 \left(\frac{2-\sqrt{2}}{4}\right)}{1 - \frac{8\pi^2}{9\lambda'^2} h^2 \left(\frac{2+\sqrt{2}}{4}\right)} \qquad (49,III)$$

de unde, după efectuarea unor calcule, găsim legătura între asimetrie şi dimensiunile macromoleculelor aflate în soluţie

$$[Z] = 1 + 6,565 \left(\frac{h^2}{\lambda'^2}\right) \qquad (5o,III)$$

In scopul determinării masei moleculare prin metoda asimetriei (metoda Debye), se reia ecuaţia (45,III) care, pentru $\theta = 9o^o$, capătă formal:

$$\frac{K.C}{R_{9o}} = \frac{1}{M.P(9o)} + 2.A_2C \qquad (51,III)$$

de unde,

$$\lim_{C \to o} \frac{K.C}{R_{9o}} = \frac{1}{M.P(9o)} \qquad (52,III)$$

Notînd

$$M.P(\theta) = M' \qquad (53,III)$$

în care,

M - este masa moleculară reală a macromoleculelor aflate în soluţie,

M' - masa moleculară aparentă,

se observă că

$$M' < M$$

fapt care se traduce prin aceea că, dacă nu s-ar ţine seama de interferenţa datorată difuziei multiple pe particule mari, s-ar obţine o masă moleculară mai mică decît cea reală.

Pentru a afla masa moleculară adevărată a polimerului dizolvat este nevoie de valoarea funcţiei $P(9o^o)$ sau de a inversului ei, $P(9o^o)^{-1}$ Presupunînd cunoscută forma geometrică a macromoleculelor aflate în soluţie, cunoscînd şi asimetria [Z], rămîne să citim în tabele valoarea funcţiei $P(9o^o)^{-1}$.

După cum arată relaţia (52,III) mai înainte de a vorbi despre raportul

$$\frac{1}{M.P(9o^{o})}$$

trebuie reprezentată grafic funcţia:

$$\frac{K.C}{R} = f(C) \qquad (54,III)$$

Construcţia graficului funcţiei f(C) din (54,III) nu este complicată deoarece

R_{9o} - se obţine, pe baza formulei (16,III), prin măsurare directă,

K - se determină folosind (31,III) după ce, bineînţeles, a fost măsurat în prealabil $\frac{\Delta n}{\Delta C}$ şi n;

C - fiind concentraţia soluţiei, este cunoscută.

In tabela (1,III) se dau, după Steiner şi Doty /14/, valorile asimetriei caracteristice[Z], $P(9o^{o})^{-1}$ şi raportul $(\bar{h}^2)^{1/2}:\lambda^2$ în două variante:

- polimer monodispers şi
- polimer polidispers, ambele variante referindu-se la forma geometrică de ghem statistic gaussian.

In cazul polimerilor polidisperşi, valoarea factorului corectiv $P(9o^{o})^{-1}$ depinde de forma funcţiei de distribuţie după masa moleculară faptul introducînd o anumită eroare atît în determinarea masei moleculare cît şi a dimensiunilor statistice medii. Sub acest aspect, deci, metoda lui Debye nu este prea indicată pentru caracterizarea polimerilor polidisperşi.

Metoda asimetriei este folosită totuşi cu rezultate mulţumitoare pentru macromoleculele ale căror dimensiuni nu depăşesc 1000 A^{o}, ceea ce corespunde unei asimetrii $Z > 1,4$. Pentru macromoleculele cu dimensiuni mai mari, metoda asimetriei ne mai dînd rezultate satisfăcătoare, se recurge la metoda dublei extapolări care va fi expusă în cele ce urmează.

b) <u>M e t o d a d u b l e i e x t r a p o l ă r i</u>. Pe lîngă avantajul simplităţii procedurii şi a aparaturii folosite, metoda Debye are şi dezavantajul de a necesita cunoaşterea formei unităţii difuzante sau, cel puţin, avansarea unei ipoteze asupra geometriei acesteia. In cazul polimerilor liniari polidispersi este chiar de neconceput o formă unică pentru toate macromoleculele dizolvate în acelaşi solvent. După cum se ştie, în funcţie de calitatea termodinamică a solventului, lanţurile macromoleculare pot avea forme începînd de la ghemul statistic afînat pînă la sfera compactă, iar de aici, pînă la bagheta uşor îndoită.

Este firesc să ne imaginăm că lanţurile macromoleculare mai scurte vor fi asemănătoare baghetelor, iar cele mai lungi, încolăcindu-se, vor căpăta forme de ghemuri statistice mai mult sau mai puţin compacte. De la neajunsuri de genul acesta au pornit şi motivele pentru care s-a renunţat aproape complet de la metoda lui Debye.

Faţă de metoda asimetrică, m e t o d a d u b l e i e x t r a p o l ă r i nu are nevoie de cunoaşterea prealabilă a formei geometrice a particulelor aflate în soluţie.

Metoda dublei extrapolări, numită încă şi metoda lui Zimm, foloseşte ecuaţia

$$\frac{K.C}{R_\vartheta} = \frac{1}{M.P(\vartheta)} + 2A_2C \qquad (55,III)$$

şi concluziile lucrărilor lui Debye privind funcţia de difuzie $P(\vartheta)$. Debye a demonstrat că valoarea factorului de interferenţă internă $P(\vartheta)$ este independentă de forma macromoleculelor aflate în soluţie nu numai cînd unghiul ϑ tinde către zero, ci şi într-un domeniu de unghiuri ϑ foarte mici. In acest domeniu, al unghiurilor foarte mici, funcţiile $P(\vartheta)$ pentru cele trei forme geometrice de bază (sferă, baghetă, ghem statistic) pot fi dezvoltate în serie, reţinîndu-se doar primii termeni a căror putere nu trece de unu.

Astfel, dacă se dezvoltă în serie funcţiile $P(\vartheta)$ pentru bagheta şi sferă, v.rel.39,III şi 4o,III, în cazul cînd argumentul x este mic, se obţine:

Tabela (1,III)

Dependenţa inversului funcţiei lui Debye de asimetria [Z] pentru ghemuri statistice mono sau polidisperse .

		$P(90^0)^{-1}$		$\left(\overline{h^2}\right)^{1/2} : \lambda'^2$	
	[z]	monodispers	polidispers	monodispers	polidispers
1	1,02	1,014	1,014	0,057	0,057
2	1,04	1,028	1,028	0,080	0,080
3	1,06	1,042	1,042	0,098	0,084
4	1,08	1,056	1,056	0,113	0,096
5	1,10	1,070	1,070	0,126	0,108
6	1,12	1,085	1,085	0,138	0,120
7	1,14	1,099	1,099	0,149	0,128
8	1,16	1,113	1,113	0,159	0,136
9	1,18	1,128	1,128	0,168	0,146
10	1,20	1,142	1,142	0,177	0,152
11	1,22	1,157	1,157	0,186	0,162
12	1,24	1,171	1,171	0,194	0,168
13	1,26	1,186	1,186	0,202	0,174
14	1,28	1,201	1,201	0,209	0,180
15	1,30	1,215	1,215	0,216	0,187

pentru baghetă,

$$P(\theta) \simeq 1 - \frac{x^2}{9} \qquad (56,III)$$

cu $x = \frac{2\pi L}{\lambda'} \sin\frac{\theta}{2}$

și L - lungimea baghetei

iar pentru sferă,

$$P(\theta) \simeq 1 - \frac{x^2}{4} \qquad (57,III)$$

cu $x = \frac{2\pi D}{\lambda'} \sin\frac{\theta}{2}$

în care, D - este diametrul sferei.

După cum uşor se poate observa, atît în cazul baghetei, cît şi al sferei, are loc relaţia

$$\lim_{C \to 0} P(\theta) = 1 \qquad (58,III)$$

Pentru ghemul statistic, dezvoltarea în serie este dată de (47,III), observîndu-se şi în acest caz că

$$\lim_{\theta \to 0} P(\theta) = \lim_{x \to 0} (1 - \frac{x}{3}) = 1 \qquad (59,III)$$

în care,

$$x = \frac{2}{3}\left[\frac{(\overline{h^2})^{1/2}}{\lambda'} 2\cdot\pi\sin\frac{\theta}{2}\right]^2$$

Adică, dacă x este mic, forma geometrică a macromoleculelor din soluţie nu joacă nici un rol în determinarea masei moleculare prin metoda difuziei luminii.

Într-adevăr, potrivit ecuaţiei (55,III), se poate scrie:

$$\lim_{\substack{C \to 0 \\ \theta \to 0}} \frac{K\cdot C}{R'_\theta} = \frac{1}{M} \qquad (60,III)$$

unde,

$$R''_\theta = R'_\theta - R_\theta$$
(polimer)(soluţie) (solvent)

Dacă înlocuim pe (47,III) în (55,III), obţinem:

$$\frac{K\cdot C}{R'_\theta} = \frac{1}{M(1 - \frac{x}{3})} + 2A_2C \qquad (61,III)$$

sau încă,

$$\frac{K.C}{R^2_\theta} = \frac{1}{M}(1 + \frac{x}{3}) + 2A_2C \qquad (62,III)$$

Ținînd, însă, cont de faptul că pentru ghemuri statistice

$$x = \frac{2}{3}\left[\frac{(\bar{h}^2)^{1/2}}{\lambda'} 2.\pi \sin\frac{\theta}{2}\right]^2$$

stabilim expresia:

$$\frac{K.C}{R^2_\theta} = \frac{1}{M} + \frac{2}{9.M}\left[\frac{(\bar{h}^2)^{1/2}}{\lambda'} 2.\pi \sin\frac{\theta}{2}\right]^2 + 2A_2C \qquad (63,III)$$

care, în final, este o ecuație de forma:

$$\frac{K.C}{R^2_\theta} = \frac{1}{M} + Q \sin^2\frac{\theta}{2} + 2A_2C \qquad (64,III)$$

unde,

$$Q = \frac{8\pi^2 \bar{h}^2}{9.M.\lambda'^2}$$

și

$$(\bar{h}^2)^{1/2} = \frac{3\lambda'}{2.\pi}\sqrt{\frac{Q}{2}M} \qquad (65,III)$$

Reprezentarea grafică a ecuației (64,III) conduce la o rețea de drepte care, prin extrapolare către C = o și θ = o ne dau masa moleculară prin (60,III) și dimensiunile statistice medii prin (65,III).

După cum se poate observa pe graficul din figura (6,III) panta Q a dreptei $\overline{AE}$ ne dă, în baza ecuației (64,III), dimensiunile statistice medii care, în afară de (65,III), pot fi redate și prin relația:

$$(\bar{h}^2)^{1/2} = \frac{3\lambda'}{2\pi\sqrt{2}}\sqrt{\frac{\text{Panta dreptei } \overline{AB}}{\text{Segmentul } \overline{OA}}} \qquad (66,III)$$

în care,

$$\overline{OA} = \frac{1}{M}$$

In ceea ce privește cel de al doilea coeficient de virial, A_2, acesta se poate determina, de asemenea pe baza ecuației (64,III) din panta dreptei $\overline{AB}$:

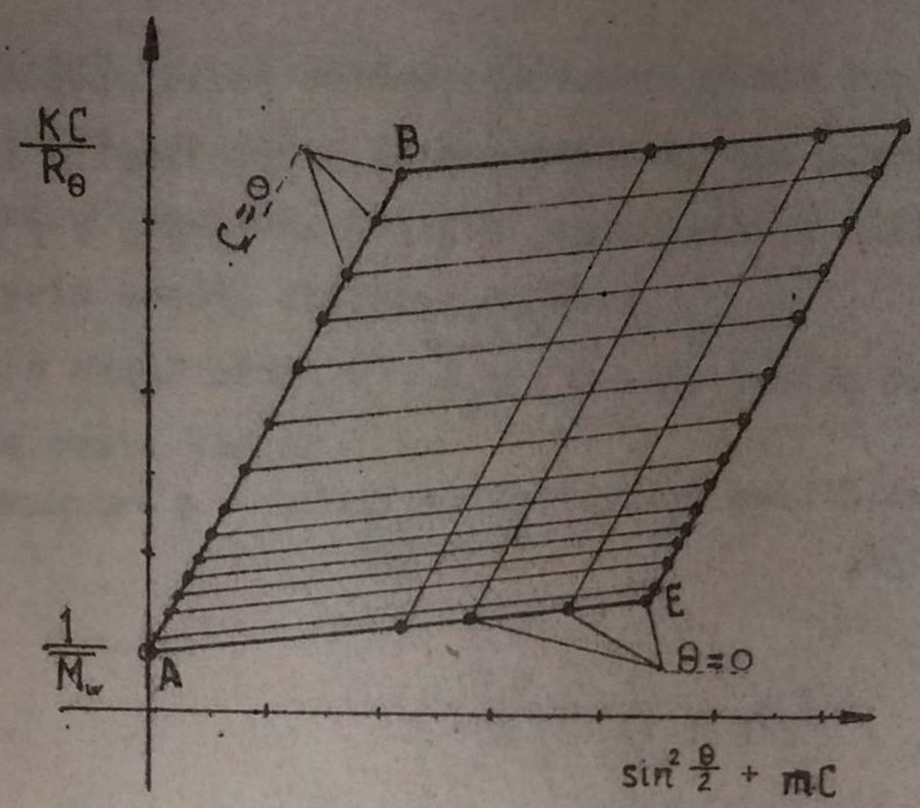


Fig.6.III.Dependența mărimii $\frac{K.C}{R'_\theta}$ de $\sin^2\frac{\theta}{2}+m.C$ în vederea prelucrării rezultatelor experimentale după metoda Zimm.

Tabela (2,III)

Valorile experimentate ale raportului Rayleigh

R_{90} pentru λ = 5461 Å și T = 25 °C.

Substanța	$10^6.R_{90}$, cm^{-1}	Sursa de documentare
Benzen	16,4; 16,3	/14,15/
Toluen	11,8	/17/
Tetra clorură de carbon	5,32	/16/

$$\lim_{\theta \to 0} \frac{K.C}{R'_\theta} = \frac{1}{M} + 2A_2C \qquad (67,III)$$

Cînd substanța macromoleculară aflată în soluție are molecula relativ mică și nu prezintă fenomenul de asimetrie unghiulară de difuzie, A_2, poate fi obținut și în baza altor ecuații cum ar fi (29,III) sau (30,III).

In cazul unei soluţii macromoleculare polidisperse, atît metoda asimetriei a lui Debye, cît şi cea a dublei extrapolări a lui Zimm, dau pentru masa moleculară o valoare m e d i e - g r a v i m e t r i c ă .

$$\bar{M}_w = \frac{\sum M_i \cdot C_i}{\sum_i C_i} \qquad (68,III)$$

iar pentru cel de al doilea coeficient de virial - o valoare m e d i e - Z /22,23/:

$$(\bar{A}_2)_Z = \frac{\sum A_2^i M_i C_i}{\sum M_i C_i} \qquad (69,III)$$

Odată cu masa moleculară şi cu dimensiunile, practic, în toate lucrările de difuzia luminii pe soluţii polimere, au fost determinaţi şi coeficienţii A_2. Din punct de vedere al interesului pentru A_2, sînt, negreşit, mai importante lucrările în care intervalul de mase moleculare şi de temperatură este mai larg /24,25/.

Pentru valorile mari ale masei moleculare M, teoria lui A.Isihara şi R.Koyama /26/ ajunge la concluzia că între cel de al doilea coeficient de virial şi masa moleculară există o relaţie de forma:

$$A_2 \sim M^{-\gamma} \qquad (70,III)$$

în care,

$$\gamma = 0,23.$$

Experienţe atent efectuate şi într-un interval larg de mase moleculare /26,27/ au confirmat satisfăcător teoria lui Isihara şi Koyama.

Am văzut în cele de mai sus că atît valoarea celui de al doilea coeficient de virial, cît şi valoarea masei moleculare, depind de metoda prin care se obţin, dacă polimerul aflat în soluţie este polidispers. Cînd, însă, polimerul dizolvat este monodispers, prin orice metodă s-ar determina masa moleculară sau dimensiunile particulelor din soluţie s-ar obţine de fiecare dată aceleaşi valori. Revenind la polimerul polidispers,

trebuie precizat că noţiunea de masă moleculară ca şi aceea de dimensiune geometrică urmează a fi înţelese în sens statistic. Spre exemplificare să presupunem, că, folosind ecuaţia (64,III), se determină masa moleculară prin metoda difuziei luminii.

In cazul cînd $\theta \to \infty$ şi $C \to 0$, pentru ceea ce dorim să demonstrăm, se poate scrie:

$$\frac{K.C}{R''_\theta} = \frac{1}{M} \qquad (71,III)$$

sau încă,

$$R''_\theta = K.C.M \qquad (72,III)$$

Cînd polimerul prezintă fenomenul de polimolecularitate, ecuaţia (72,III) trebuie scrisă sub forma:

$$(R''_\theta)_i = K.C_i.M_i \qquad (73,III)$$

Dacă se presupune că raportul Rayleigh $(R''_\theta)_i$ pentru diferitele specii "i" de macromolecule este o mărime fizică aditivă, se poate scrie:

$$R'_\theta = \theta.\sum_i C_i.M_i \qquad (74,III)$$

sau, dacă înmulţim şi împărţim în acelaşi timp membrul stîng al ecuaţiei (74,III) cu "C", obţinem:

$$R'_\theta = K.C\sum_i \omega_i M_i \qquad (75,III)$$

relaţie în care,

$$\sum_i \omega_i M_i = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} \qquad (76,III)$$

este chiar masa moleculară medie ponderală dată de (68,III) şi prezentată aici sub o altă formă.

După ce am văzut, că, în cazul polimerilor polidisperşi, masa moleculară este o mărime statistică, medie de un anumit tip, să vedem ce se întîmplă cu dimensiunile macromoleculelor în acest caz. In atingerea scopului urmărit, să scriem ecuaţia (55,III) sub forma:

$$\lim_{C \to 0} \frac{K.C}{R^{v}_{\theta}} = \frac{1}{M.P(\theta)} \qquad (77,III)$$

sau încă,

$$R^{v}_{\theta} = K.C.M.P(\theta) \qquad (78,III)$$

Cînd polimerul este polidispers, trebuie scris:

$$R^{v}_{\theta} = K.\sum_{i} C_i M_i P_i(\theta) \qquad (79,III)$$

ceea ce conduce la

$$\frac{K.C}{R^{v}_{\theta}} = \frac{K.C}{K.\sum_{i} C_i M_i P_i(\theta)} \qquad (80,III)$$

de unde,

$$\lim_{C \to 0} \frac{K.C}{R^{v}_{\theta}} = \frac{\sum C_i}{\sum_{i} C_i M_i P_i(\theta)} \qquad (81,III)$$

In virtutea faptului că între dimensiunile statistice medii $\overline{h^2}$ şi raza pătratică medie $\overline{R_G^2}$ există relaţia

$$\overline{R_G^2} = \frac{1}{6} \overline{h^2} \qquad (82,III)$$

ţinînd totodată seama de formula (47,III) ca şi de relaţia

$$x = \frac{2}{3}\left[\frac{(\overline{h^2})^{1/2}}{\lambda^2} \; 2\pi \sin\frac{\theta}{2}\right]^2$$

se poate scrie:

$$P_i(\theta) = 1 - \frac{16.\pi^2}{3\lambda^2} \sin^2\frac{\theta}{2} (\overline{R_G^2})_i \qquad (83,III)$$

Substituind, mai departe, pe (83,III) în (81,III), se obţine:

$$\lim_{C \to 0} \frac{K.C}{R^{v}_{\theta}} = \frac{\sum_{i} C_i}{\sum_{i} C_i M_i - \frac{16\pi^2}{3.\lambda^2} \sin^2\frac{\theta}{2} \sum_{i} C_i (\overline{R_G^2})_i M_i} \qquad (84,III)$$

iar după împărţirea prin

$$\sum_{i} C_i M_i,$$

$$\lim_{C \to 0} \frac{K \cdot C}{R_\theta} = \frac{\frac{\sum_1 C_1}{\sum_1 C_1 M_1}}{1 - \frac{16\pi^2}{3\lambda'^2} \sin^2 \frac{\theta}{2} \frac{\sum_1 C_1 (\overline{R_G^2})_1 M_1}{\sum_1 C_1 M_1}} \qquad (85,III)$$

(85,III) putînd fi pusă, la rîndul ei, sub forma:

$$\lim_{C \to 0} \frac{K \cdot C}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} \left(1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda'^2} \sin^2 \frac{\theta}{2} \frac{\sum_1 C_1 (\overline{R_G^2})_1 M_1}{\sum_1 C_1 M_1}\right) \qquad (86,III)$$

Introducînd notaţia:

$$\frac{\sum_1 C_1 (\overline{R_G^2})_1 M_1}{\sum_1 C_1 M_1} = (\overline{R_G^2})_Z \qquad (87,III)$$

ecuaţia (86,III) devine:

$$\lim_{C \to 0} \frac{K \cdot C}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} \left(1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda'^2} (\overline{R_G^2})_Z \sin^2 \frac{\theta}{2}\right) \qquad (88,III)$$

Aşadar, prin metoda difuziei luminii se determină dimensiunile particulelor aflate în soluţie tot ca mărimi statistice medii, media fiind însă de tip "Z", aşa cum arată definiţia (87,III) /29/.

Intre raza pătratică medie-Z de giraţie $(\overline{R_G^2})_Z$ şi dimensiunile particulelor globulare sau de tip baghetă există următoarele relaţii:

$$(\overline{R_G^2})_Z = \frac{3}{5} \overline{D^2} \qquad (89.III)$$

în care, D - este diametrul globulei,

$$(\overline{R_G^2})_Z = \frac{\overline{L^2}}{12} \qquad (90,III)$$

unde, L - este lungimea baghetei.

5. ESTIMAREA GRADULUI DE POLIMOLECULARITATE PRIN METODA DIFUZIEI LUMINII

Este cunoscut că, pentru aprecierea gradului de polimolecularitate a unui polimer se recurge la fracţionare cu determinarea ulterioară a maselor moleculare $\overline{M}_n$ şi $\overline{M}_w$, calculînd apoi indicele de polimolecularitate.

$$I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \qquad (91,III)$$

Pentru rezolvarea acestei probleme, în mod obişnuit, se recurge la determinarea

- prin osmometrie a masei moleculare medii $\overline{M}_n$ şi
- prin difuzia luminii a masei moleculare medii $\overline{M}_w$

Zimm /7/, în 1948 şi Benoit /30/, în 1953, au arătat că aceste două mase moleculare medii, folosite pentru evaluarea gradului de polimolecularitate, pot fi determinate, principial, din unul şi acelaşi experiment. Această posibilitate este demonstrată în felul următor:

Stiind că:

$$\lim_{C \to o} \frac{K.C}{R_\theta'} = \frac{1}{M_w} \cdot \left[1 + \frac{16\pi^2}{3.\lambda'^2} (\overline{R_G^2})_Z \sin^2 \frac{\theta}{2}\right] \quad \text{v.rel. (88,III)}$$

constatăm că aceasta poate fi scrisă şi sub forma

$$\lim_{C \to o} \frac{K.C}{R_\theta'} = \frac{1}{M_w \overline{P(\theta)}} \qquad (92,III)$$

în care, $\overline{P(\theta)}$ este media-Z a diferitelor funcţii de difuzie $P_i(\theta)$.

Adică,

$$\overline{P(\theta)} = \frac{\sum_i C_i P_i(\theta) M_i}{\sum_i C_i M_i} \qquad (93,III)$$

în care,

$$P_i(\theta) = \frac{2}{x_i^2}\left[e^{-x_i} - (1 - x_i)\right] \qquad (94,III)$$

In condiţiile în care argumentul x_i este suficient de mare, exponenţiala se poate neglija în raport cu $(1 - x_i)$. Dacă sînt satisfăcute asemenea condiţii, (93,III) poate fi scrisă sub forma:

$$P_i(\theta) = \frac{2}{x_i^2}(x_i - 1) \qquad \text{sau încă,}$$

$$P_i(\ ) = \frac{2}{x_i} - \frac{2}{x_i^2} \qquad (95,III)$$

Admiţînd că în soluţie avem ghemuri de tip gaussian, admitem implicită că:

$$x \sim (\overline{h^2})^{1/2}$$

sau, ceea ce este acelaşi lucru,

$$(\overline{h^2})^{1/2} \sim M,$$

adică, între masa moleculară a solutului M şi argumentul x există o relaţie de tipul:

$$x = uM \qquad (97,III)$$

în care, u - este o constantă de proporţionalitate.

Substituind pe (97,III) în (95,III), se obţine:

$$P_i(\theta) = \frac{2}{u}\left(\frac{1}{M_i} - \frac{1}{u.M_i^2}\right) \qquad (98,III)$$

după care, dacă se ţine seama de (93,III), rezultă:

$$P_i(\theta) = \frac{2}{u}\left(\frac{\sum_i C_i}{\sum_i M_i C_i} - \frac{1}{u} \cdot \frac{\sum_i \frac{C_i}{M_i}}{\sum_i M_i C_i}\right) \qquad (99,III)$$

dar cunoscînd că:

$$\sum_i C_i = C$$

$$\sum_i M_i C_i = C\overline{M}_w \qquad (100,III)$$

şi că

$$\sum_i \frac{C_i}{M_i} = \frac{C}{M_n}$$

se ajunge la concluzia că: (1o1,III)

$$\overline{P(\theta)} = \frac{2}{u}\frac{1}{M_w}\left(1 - \frac{1}{u.M_n}\right)$$

Relaţia (1o1,III) se poate pune uşor sub forma: (1o2,III)

$$\frac{1}{M_w P(\theta)} = \frac{u}{2}\left(1 + \frac{1}{u.M_n}\right)$$

ecuaţie care, dacă se compară cu (92,III), se obţine: (1o3,III)

$$\lim_{C \to o} \frac{K.C}{R_\theta^2} = \frac{1}{M_n}\left(\frac{1}{2} + \frac{u}{2} M_n\right)$$

Dacă pe baza relaţiei (97,III) se introduce notaţia: (1o4,III)

$$u.M_n = \overline{R_n^2}$$, se obţine o ecuaţie finală de forma:

$$\lim_{C \to o} \frac{K.C}{R_\theta^2} = \frac{1}{M_n}\left[\frac{1}{2} + \frac{8\pi^2}{3.\lambda^2}(\overline{R_G^2})_Z \sin^2\frac{\theta}{2}\right]$$

Experienţe migăloase, efectuate de H.Benoit, A.Holtzer şi P.Doty /31/ au scos în evidenţă faptul că, pentru o radiaţie cu lungimea de undă λ =3250 Å şi pentru unghiuri de difuzie cuprinse între 3o° şi 135°, reprezentarea grafică a funcţiei (1o5,III)

$$\lim_{C \to o} \frac{K.C}{R_\theta^2} = f(\sin^2\frac{\theta}{2} + m.C)$$

cu "m" - o constantă arbitrară şi "C" - concentraţia, corespunde riguros ecuaţiei (88,III) dacă (1o6,III)

$$(\overline{R_G^2})_Z < 3oo \text{ Å}$$

şi ecuaţiei (1o4,III), dacă (1o7,III)

$$(\overline{R_G^2})_Z < 12oo \text{ Å}$$

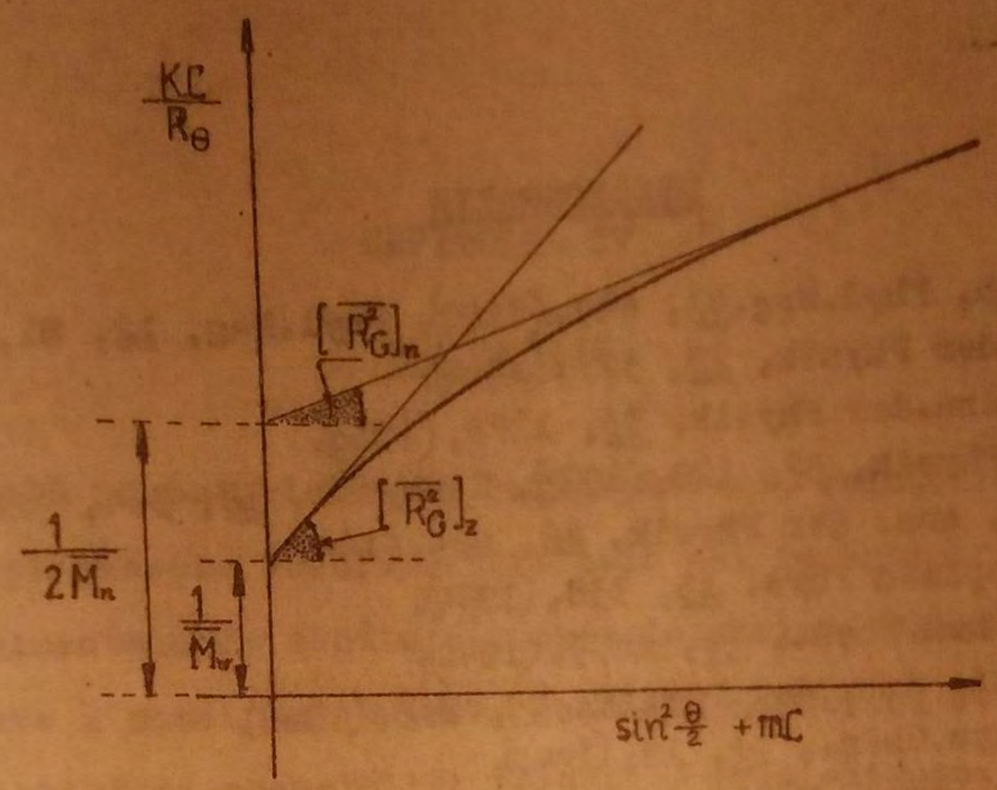


Fig.7.III. Graficul mărimii $\frac{K.C}{R_\theta}$ ca funcţie de $\sin^2\frac{\theta}{2} + m.C$ şi parametrii moleculari ce pot fi obţinuţi principial din difuzia luminii.

In figura (8,III) se prezintă graficul de principiu al funcţiei (1o5,III), indicînd şi modalităţile de calcul ale mărimilor fizice accesibile experimental.

In mod practic este greu sau chiar imposibil de stabilit forma funcţiei (1o5,III) pentru valori mari ale unghiului θ, de acees difuzia luminii dă cu bună precizie parametrii $\overline{M}_w$ şi $(R_G^2)_Z$, ceilalţi doi parametri M_n şi $(R_G^2)_z$ putînd fi obţinuţi cu precizie mai mică şi numai în cazuri cu totul speciale.

BIBLIOGRAFIE

1. Lord Rayleigh, Phyl.Mag.41, 447,(1871), Phyl.Mag, 12, 81,(1881).
2. G.Mie, Ann. der Physik, 25, 377,(1908).
3. A.Einstein, Ann.der Physik, 33, 1275,(1910).
4. H.Blumer, Z.Physik, 32, 119,(1925), Z.Physik, 38, 304, 920 (1926).
5. T.Neugebauer, Ann. der Physik, 42, 509,(1943).
6. P.Debye, J.Applied Phys. 15, 338,(1944).
7. B.H.Zimm, J.Chem.Phys., 16, 1099,(1948).
8. M.Smoluchowski, Ann. der Physik, 25, 205,(1908).
9. P.Debye, J.Phys.Chem., 51, 18,(1947).
10. Lord Rayleigh, Proc. Roy.Soc., A 84, 25,(1911).
11. R.Gans, Ann. der Physik, 76, 29,(1925).
12. B.Zimm, J.Chem. Phys. 16, 1093,(1948).
13. M.Smoluchowski, Phyl.Mag, 23, 165,(1912).
14. P.Doty, R.Steiner, J.Chem., Phys., 18, 1211,(1950).
15. G.I.Carr, B.H.Zimm, J.Chem, Phys., 18, 1616,(1950).
16. S.H.Maron, Lou R.L., J.Polym.Sci., 24, 273, (1954).
17. R.F.Stamm, P.A.Button, J.Chem.Phys., 23, 2456,(1955).
18. H.P.Mark, H.F.Frank, J.Polym.Sci., 17, 1,(1955).
19. International Union of Pure and Applied Chemistry, Journal of Polym.Sci., 10, 129,(1953).
20. J.Bischoff, V.Desreux, Bull.Soc.Chim.Belg., 61, 10,(1952).
21. Chimie macromoléculaire, vol.II, G.Champetier, Hermann, Paris,1972.
22. W.H.Stokmayer, J.Chem.Phys., 18, 58,(1950).
23. P.J.Flory, W.R.Krigbaum, J.Chem.Phys., 18, 1086,(1950).
24. P.Outer, C.Carr, B.Zimm, J.Chem.Phys., 18, 830,(1950).
25. W.Krigbaum, D.Carpenter, J.Phys.Chem., 59, 116,(1955).
26. A.Isihara, R.Koyama, J.Chem.Phys., 25, 712,(1956).
27. V.N.Tzvetkov, K.Z.Fattahov, O.B.Kallistov, J.E.T.F., 26,351,(1954).
28. V.E.Eskin, T.I.Volkov, V.M.S., 5, 614,(1963).
29. E.O.Kramer, W.D.Lausing, J.Amer.Chem.Soc.,55, 4319,(1933).
30. H.Benoit, J.Polym.Sci., 11, 507,(1953).
31. H.Benoit, A.M.Holtzer, P.Doty, J.Phys.Chem., 58, 635,(1954).

CAPITOLUL IV

OSMOMETRIA

Bazată pe proprietăţile coligative ale soluţiilor polimere, osmometria îşi găseşte locul printre cele mai importante şi eficiente metode experimentale de studiu a macromoleculelor. Fiind metodă absolută de determinare a masei moleculare, metoda osmometrică este în acelaşi timp şi atractivă şi accesibilă: atractivă prin eleganţa şi precizia ei, accesibilă prin simplitatea aparaturii cerute.

Măsurarea masei moleculare prin metoda amintită foloseşte o legătură existentă între presiunea osmotică şi masa molecular a substanţei dizolvate, legătură dată de legea lui Van't Hoff:

$$\frac{\pi}{C} = \frac{R \cdot T}{M} \qquad (1,IV)$$

în care,

π - este presiunea osmotică,

M - masa molecular a solutului,

C - c o n c e n t r a ţ i a,

R - constanta universală a gazelor,

T - temperatura absolută.

Potrivit relaţiei (1,IV), mărimea $\frac{\pi}{C}$ nu trebuie să depindă de concentraţie, dar faptul că, chiar în cazul celor mai diluate soluţii se constată abateri de la legea lui Van't Hoff, nu înseamnă altceva decît că soluţiile polimere sînt neideale.

1. EXPRESIA TERMODINAMICA A PRESIUNII OSMOTICE. Adeptînd pentru soluţie un model de reţea cuasicristalină şi ţinînd seama de proprietăţile specifice ale macromoleculelor, Flory /1/ şi Huggins /2/ sînt primii care au elaborat o teorie satisfăcătoare pentru cazul amestecării atermice a unui polimer cu un lichid micromolecular.

Potrivit teoriei autorilor citaţi, variaţia potenţialelor chimice al solventului (indexat cu cifra 1) şi al solutului (indexat cu cifra 2) este dată de relaţiile:

$$\Delta\mu_1 = R.T.\ln a_1 \qquad (2,IV)$$

$$\Delta\mu_2 = R.T.\ln a_2 \qquad (3,IV)$$

în care,

$$\ln a_1 = \ln v_1 + (1 - \tfrac{1}{x})\, v_2 + \chi_1 \cdot v_2^2 \qquad (4,IV)$$

$$\ln a_2 = \ln v_2 + (1 - x)\, v_1 + \chi_2 \cdot v_1^2 \qquad (5,IV)$$

sînt activităţile chimice ale solventului şi solutului,

v_1 şi v_2 - sînt fracţiunile de volum,

χ_1 şi χ_2 - constante Huggins

Considerînd solventul ca un lichid puţin compresibil şi ţinînd seama că presiunea osmotică nu atinge valori mari, se poate presupune că volumul molar $\overline{V}_1$ al solventului este independent de prrsiune şi, ca urmare, se poate scrie:

$$\Delta\mu_1 = -\overline{V}_1 \cdot \pi \qquad (6,IV)$$

Această relaţie, fiind generală, este satisfăcută în toate cazurile, indiferent de natura corpului dizolvat şi n-ar fi dificil de arătat că poate fi pusă sub o formă ovecînd ecuaţia de stare a gazelor perfecte.

Avînd potenţialul chimic al componentului 1 exprimat prin relaţiile (2,IV) şi (6,IV), ţinînd totodată seama de (4,IV) se poate scrie:

$$\pi \cdot \overline{V}_1 = -R.T.\left[\ln v_1 + (1 - \tfrac{1}{x}) \cdot v_2 + \chi_1 v_2^2\right] \qquad (7,IV)$$

în care,

$x = \dfrac{\overline{V}_2}{\overline{V}_1}$ - este o mărime proporţională cu numărul de segmente din lanţul molecular al componentului 2.

Dacă se dezvoltă în serie /3/ logaritmul din relaţia (7,IV) după regula cunoscută,

$$\ln(1 - v_2) \cong - v_2 - \frac{1}{2} v_2^2 - \frac{1}{3} v_2^3$$

ţinînd seama că

$$v_1 + v_2 = 1$$

se obţine

$$\frac{\Pi \cdot \bar{V}_1}{R \cdot T} = \frac{1}{x} v_2 + (\frac{1}{2} - \chi_1) v_2^2 + \frac{1}{3} v_3^3 \qquad (8,IV)$$

Stiind însă că $x = \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1}$, mai departe rezultă:

$$\frac{\Pi \cdot \bar{V}_1}{R \cdot T} = \frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_2} v_2 + (1 - \chi) v_2^2 + \frac{1}{3} v_2^3 \qquad (9,IV)$$

unde,

$$\chi_1 \equiv \chi$$

Punînd volumele parţiale molare sub forma

$$v_i = \frac{M_i}{\rho_i} \qquad i = 1,2 \qquad (10,IV)$$

şi fracţiunile de volum sub forma:

$$v_i = \frac{c_i}{\rho_i} \qquad i = 1,2 \qquad (11,IV)$$

în care, M_i, c_i şi sînt masa moleculară, concentraţia şi respectiv densitatea corespunzătoare componentului i.

După simplificările care se impun, găsim:

$$\frac{\Pi}{R \cdot T} = \frac{c_2}{M_2} + (\frac{1}{2} - \chi) \frac{\rho_1}{M_1 \cdot \rho_2^2} c_2^2 + \frac{1}{3} \frac{\rho_1}{M_1 \cdot \rho_2^3} c_2^3 \qquad (12,IV)$$

In continuare, dacă se admit notaţiile:

$$M_2 = M$$

$$(\frac{1}{2} - \chi) \frac{\rho_1}{M_1 \rho_2^2} \equiv A_2$$

$$c_2 \equiv C$$

$$\frac{\rho_1}{3 \cdot M_1 \cdot \rho_2^3} = A_3$$

se poate da c formă convenabilă ecuaţiei (12,IV):

$$\frac{\Pi}{R \cdot T} = \frac{C}{M} + A_2 \cdot C^2 + A_3 \cdot C^3 \qquad (13,IV)$$

sau încă:

$$\frac{1}{R \cdot T} \frac{\Pi}{C} = \frac{1}{M} + A_2 \cdot C + A_3 \cdot C^2 \qquad (14,IV)$$

unde, A_2, A_3, ... sînt coeficienţii de virial.

Cînd se lucrează cu soluţii mult diluate, termenul conţinînd pe C^2 este mic în comparaţie cu ceilalţi şi poate fi neglijat, de aceea, în final, se obţine:

$$\frac{1}{R \cdot T} \frac{\Pi}{C} = \frac{1}{M} + A_2 C \qquad (15,IV)$$

După cum se vede, în reprezentarea $\frac{\Pi}{C} = f(C)$, ecuaţia (15,IV) trebuie să fie o dreaptă, dacă soluţia compusului macromolecular cu care se lucrează este suficient de diluată. Acest fapt este confirmat întocmai de experienţă.

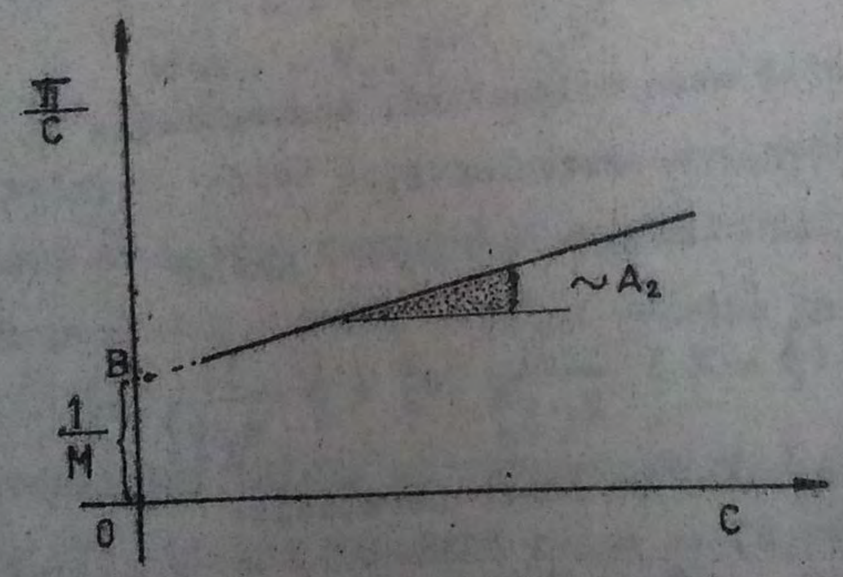


Fig.1,IV. Dependenţa presiunii osmotice reduse de concentraţie în cazul soluţiilor polimere diluate.

Potrivit graficului din figura (1,IV) şi în acord cu ecuaţia (15,IV), rezultă că, pentru concentraţii tinzînd către zero, soluţiile polimere tind să devină ideale, la C = 0 regăsindu-se legea lui Van't Hoff:

$$\lim_{c \to 0} \frac{\pi}{c} = \frac{R \cdot T}{M} \qquad (16,IV)$$

O altă proprietate importantă a ecuației (15,IV) este și aceea că din tangenta la curbă se poate determina cel de al doilea coeficient de virial A_2, și, odată cu aceasta, constanta lui Huggins χ ca măsură a interacției polimer-solvent. Din motivele arătate, studierea celui de al doilea coeficient de virial prezintă un interes aparte în ceea ce privește cercetarea detaliată a structurii și proprietăților macromoleculelor în soluție.

Teoriile existente referitoare la A_2 /5,6,8/ au în vedere așanumitul v o l u m e x c l u s v_o care ține seama de faptul că un anumit segment al lanțului macromolecular nu se poate afla, simultan cu alt segment, în același element de volum al soluției. Mărimea volumului exclus este definită prin expresia

$$v_o = 4\pi \int_0^\infty (1 - e^{-\frac{\varphi(x)}{RT}}) \, x^2 \, dx \qquad (17,IV)$$

în care,

$\varphi(x)$ - este potențialul de interacție a două segmente aflate la distanța x unul de altul. După cum a arătat Stockmayer /7/, forma exactă a potențialului $\varphi(x)$ nu este prea importantă în calculul volumului exclus v_o, acesta depinzînd foarte slab la forma potențialului amintit.

In vederea confruntării teoriei celui de al doilea coeficient de virial cu experiența, aceasta se pune sub forma

$$A_2 = \frac{\bar{v}^2}{v_1} \cdot \psi \cdot (1 - \frac{\rho}{2}) \cdot F(s) \qquad (18,IV)$$

și se studiază nemijlocit dependența lui de temperatură și de masa moleculară a polimerului dizolvat. In relația (18,IV),

$\bar{v}$ - este volumul parțial specific al polimerului,

v_1 - volumul molar al solventului,

ψ - un parametru ce caracterizează entropia de amestec polimer - solvent

θ - este temperatura pentru care $A_2 = o$,

F(z) - este o funcţie carecare ce depinde de modelul ales pentru macromolecula aflată în soluţie şi de probabilitatea cu care se realizează contactele între diversele segmente ale unei macromolecule cu segmentele din macromolecula vecină. Spre exemplu, dacă se are în vedere numai contactele pereche (ciocnirea unui segment al unui macrolanţ cu unul din segmentele macrolanţului vecin) atunci, indiferent de modelul ales pentru macromolecula din soluţie F(z) = 1.

Potrivit calculelor lui Flory, Krigbaum şi Orofino /5,8/, atunci cînd z se leagă cu coeficientul de gnflare α prin relaţia

$$\alpha^5 - \alpha^3 = \frac{3\sqrt{3}}{2} z \qquad (19,IV)$$

z - fiind mic, funcţia F(z) se exprimă prin seria:

$$F(z) = 1 - 1,15\, z + 6,25\, z^2 \ldots . \qquad (2o,IV)$$

In ceea ce priveşte dependenţa lui A_2 de masa moleculară a polimerului dizolvat, Krigbaum şi Flory /9/ propun o relaţie de format

$$A_2 = const.M^{-\psi} \qquad (21,IV)$$

asupra căreia au fost făcute precizări importante de către Ishihara şi Koyama /1o/ şi mai tîrziu de Schultz şi Craubner /11/.

In relaţia (21,IV), ψ depinde atît de natura polimerului cît şi de cea a solventului, valoarea teoretică fiind apropiată de media experimentală care este

$$\psi = o,23 \qquad (22,IV)$$

2. CONFRUNTAREA TEORIEI CU EXPERIENTA

- A. **Masa moleculară**. Potrivit ecuației (15,IV), extrapolarea grafică spre concentrații nule permite stabilirea masei moleculare a compusului macromolecular dizolvat, dacă acesta nu este afectat de fenomenul de polimolecularitate. Intr-adevăr, făcînd în (15,IV) pe C să tindă către zero, se obține imediat:

$$\frac{1}{M} = \frac{1}{R.T} \lim_{c \to 0} \frac{\pi}{C} \qquad (23,IV)$$

Dacă polimerul dizolvat este afectat de fenomenul de polimolecularitate și dacă admitem că presiunile osmotice corespunzătoare diferitelor specii de macromolecule se bucură de proprietatea de aditivitate, se poate scrie:

$$\pi = R.T \sum_i \frac{C_i}{M_i} \qquad (24,IV)$$

Impărțind ambii membri ai ecuației (24,IV) prin C și ținînd seama că

$$\frac{C_i}{C} = \omega_i \qquad (25,IV)$$

rezultă

$$\frac{\pi}{C} = R.T \sum_i \frac{\omega_i}{M_i} \qquad (26,IV)$$

însă cum

$$\omega_i = \frac{n_i M_i}{\sum n_i M_i} \qquad (27,IV)$$

se obține,

$$\sum_i \frac{\omega_i}{M_i} = \frac{\sum n_i}{\sum n_i M_i} = \frac{1}{M_n} \qquad (28,IV)$$

și, în final,

$$\pi = R.T \frac{C}{M_n} \qquad (29,IV)$$

ceea ce înseamnă că metoda osmometrică furnizează nu o masă moleculară medie oarecare, ci anume m a s a m o l e c u l a r ă m e d i e n u m e r i c ă $\overline{M}_n$.

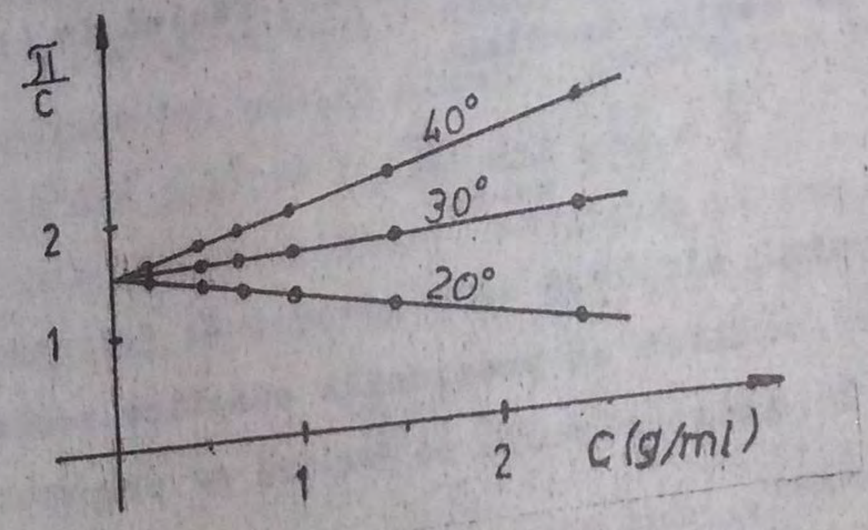


Fig.2,IV. Influenţa temperaturii asupra pantei curbei $\frac{\Pi}{C} = f(C)$ pentru poliizobutilenă în benzen, $\overline{M}_n = 2,e6.1e^5$ /9,13/.

După cum s-a arătat mai sus, osmometria dă posibilitatea cunoaşterii masei moleculare medii numerice şi a celui de al doilea coeficient de virial. Însă, referitor la determinarea masei moleculare prin această metodă, trebuie făcute unele precizări care nu rezultă direct şi imediat din ecuaţia (15,IV) dată de teorie. Astfel, în cazul unui compus macromolecular polidispers având o curbă largă de distribuţie, este de aşteptat ca aceasta să conţină termeni cu grad de polimerizare foarte mic dar şi termeni cu grad de polimerizare înalt. Primii termeni, adică macromoleculele ce conţin doar cîteva unităţi monomere, pot trece prin membrana semipermeabilă dintr-un compartiment în altul al osmometrului, prezenţa lor în soluţie neinfluenţînd presiunea osmotică măsurată. Prin urmare, masa moleculară $\overline{M}_n$ determinată cu ajutorul osmometriei într-un caz de acest tip, caracterizează doar acea fracţiune de macromolecule care n-a trecut prin membrană. Această ipoteză, a influenţei calităţii membranei asupra masei moleculare măsurate osmometric, a fost confirmată

experimental pe un eşantion de polistiren nefracţionat şi pe fracţii ale acestuia /14,15/.

Nu există încă un consens general în ceea ce priveşte limitele de aplicabilitate a osmometriei la determinarea masei moleculare $\bar{M}_n$, dar experienţa arată că rezultate cu precizie satisfăcătoare se obţin cînd masa moleculară este cuprinsă între 3o.ooo şi 5o.ooo.

B. Cel de al doilea coeficient de virial. Odată cu masa moleculară medie numerică, osmometria permite de asemenea aflarea celui de al doilea coeficient de virial A_2 pentru un sistem de polimer - solvent dat. In acest sens, potrivit ecuaţiei (15,IV), rezultă că

$$A_2 = \frac{1}{R.T} \lim_{C \to 0} \frac{d(\pi)}{dc(6)} \qquad (3o,IV)$$

ceea ce reprezintă panta unor drepte obişnuite prin reprezentarea grafică a presiunii osmotice reduse $(\frac{\pi}{C})$ în funcţie de concentraţia C a soluţiei (v.fig.2,IV).

Experienţa arată că al doilea coeficient de virial depinde atît de structura şi omogenitatea moleculară a polimerului studiat (pentru polimerii cu ramificaţii pe catenă A_2 este mai mic decît pentru cei liniari) cît şi de calitatea termodinamică a solventului în care este dizolvat. La astfel de concluzii au ajuns Badgley, Mark şi Nakajiama /18,19/ care, în plus, au mai stabilit că segmentul $(\frac{\pi}{C})_{C=0}$, intersectat de dreapta $\frac{\pi}{C} = f(C)$ pe axa ordonatelor, nu depinde de natura solventului, ci doar de mărimea masei moleculare a polimerului dizolvat.

In solvenţi termodinamic-buni, energia de interacţie polimer - solvent fiind mai puternică de cît energia de interacţie polimer - polimer, ghemul statistic macromolecular se gonfleazăă, îi creşte şi dimensiunile geometrice, iar al doilea coeficient de virial capătă valori pozitive.

In solvenţi termodinamic-răi, energia de interacţie solvent - solvent întrece energia de interacţie solvent - polimer, iar interacţiile între diferite segmente (depărtate unul de altul) ale lanţului macromolecular sînt mai mari. In aceste condiţii, catena macromoleculară, dacă este suficient de lungă, are tendinţa să se strîngă, capătînd forma de ghem statistic mai mult sau mai puţin compact. Aşa se explică scăderea coeficientului A_2 de la valori pozitive în solvenţi termodinamic - buni, la valori nule în θ - solvenţi.

O modalitate de comparare a teoriei celui de al doilea coeficient de virial cu experienţa constă în a studia dependenţa lui A_2 de temperatură. Cu scopul de a facilita o asemenea comparaţie, al doilea coeficient de virial se pune sub forma (18,IV) în care dependenţa de temperatură este evidentă. Experimental s-a constat că dependenţa de temperatură a lui A_2, în domeniul $A_2 > o$, se reflectă bine în teoria lui Flory-Krigbaum-Orofini /8,9/, iar pentru $A_2 < o$, teoria lui Ishihara şi Koyama /1o/ este mai reuşită.

Intre teoriile referitoare la cel de al doilea coeficient de virial se numără şi o teorie riguroasă elaborată de M.Kurata şi H.Yamakawa /21/. Pentru a compara propria teorie cu rezultatele

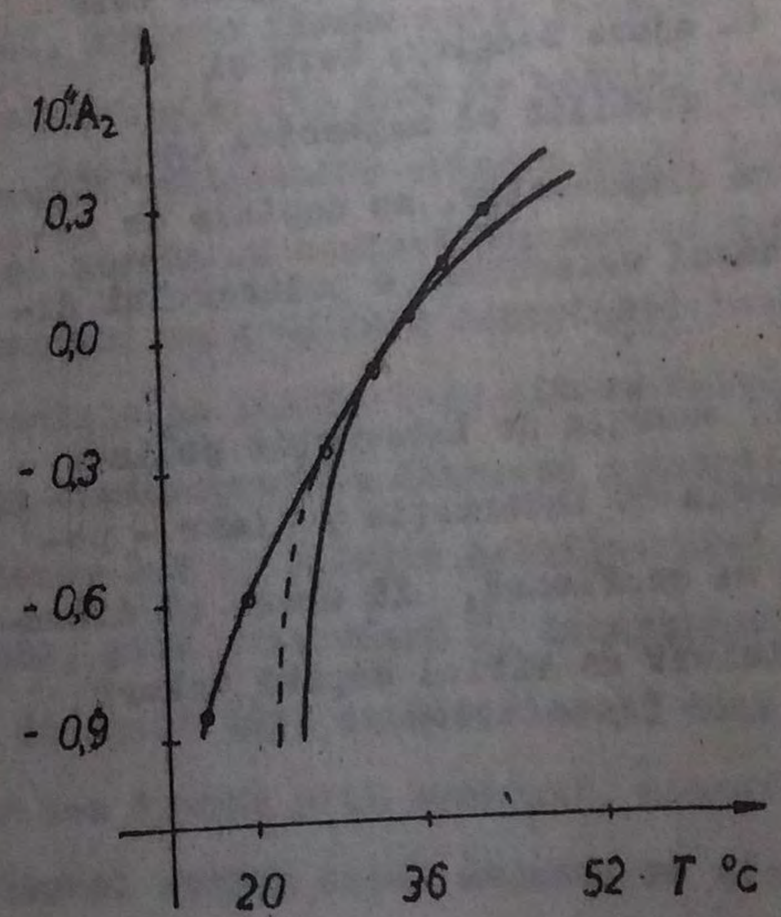


Fig.3,IV. Dependenţa celui de al doilea coeficient de virial A_2 de temperatură, în cazul unor soluţii de P.M.M.A. în clorură de butil.

experimentale, Kurata şi Yamakawa s-au folosit de date din lucrările /24,25/ dar concluziile au fost favorabile teoriei lui Flory - Krigbaum -Orofino /8,9/, deşi propria teorie era mai riguroasă.

Alţi cercetători care au comparat rezultatele experimentale cu teorii asupra celui de al doilea coeficient de virial au fost Kirste şi Schultz /23/. In urma confruntării propriilor date experimentale cu teoriile existente asupra lui A_2, Kirste şi Schultz au ajuns la concluzia că , pentru o teorie adecvată asupra celui de al doilea coeficient de virial nu este necesar să se ţină seama în mod riguros de interacţiile existente în lanţul macromolecular real, iar modelul norului de segmente supus distribuţiei lui Gauss este suficient pentru o teorie satisfăcătoare asupra lui A_2.

3. METODICA MASURATORILOR OSMOMETRICE.

A. Metoda statică. Determinarea presiunii osmotice prin metoda statică se bazează pe măsurarea înălţimii coloanei de soluţie în capilar, după stabilirea echilibrului între soluţie şi solvent. Prin faptul că nu cere decît plasarea osmometrului în termostat şi aşteptarea stabilirii echilibrului osmotic, **metoda statică** este de simplitate extremă şi, ca urmare, larg răspîndită.

Deoarece timpul de atingere a echilibrului osmotic este destul de lung (între o oră şi cîteva zeci de ore), metoda nu se recomandă în cazul polimerilor care, aflaţi în soluţie şi sub acţiunea fenomenului de osmoză, îşi pot modifica gradul de polimerizare. In afară de aceasta, durata mare a experimentului acţionează în sensul nedorit şi prin aceea că macromoleculele, aflate în contact prelungit cu membrana, pot fi adsorbite de aceasta, faptul ducînd la scăderea concentraţiei soluţiei din osmometru.

Neajunsul legat de durata mare a experimentului poate fi întrucîtva atenuat, dacă se recurge la osmometre cu volum celular mic şi cu membrana avînd suprafaţa utilă mare.

B. Metoda dinamică. Spre deosebire de metoda statică, metoda dinamică permite obţinerea presiunii osmotice de echilibru evitînd aşteptarea stabilirii de la sine a echilibrului osmotic. Avantajele m e t o d e i d i n a m i c e constau, evident, în cîştigul de timp şi în eliminarea erorilor datorate adsorbţiei polimerului pe membrana semipermeabilă şi instabilităţii acestuia în unele soluţii. In ceea ce priveşte dezavantajele, se poate menţiona faptul că metoda dinamică reclamă aparatură mai complicată în raport cu metoda statică şi permite atingerea unei precizii satisfăcătoare numai dacă polimerul a fost atent fracţionat în prealabil. Metoda dinamică de determinare a presiunii osmotice este cunoscută şi folosită în două variante: m e t o d a s e m i s u m e i şi m e t o d a v i t e z e i n u l e.

M e t o d a s e m i s u m e i. In această variantă a metodei dinamice se urmăreşte variaţia nivelului de lichid dintr-o ramură a osmometrului într-un interval de timp convenabil ales, procedîndu-se în modul următor: se stabileşte, spre exemplu, în capilarul ce formează ramura "a" a osmometrului un nivel cu aproximativ doi centimetri mai sus decît nivelul de echilibru scontat, măsurîndu-se înălţimea coloanei de lichid h_a din minut în minut pe parcursul a 10 - 12 minute. In etapa următoare a experimentului, se stabileşte - tot în ramura "a" - un nivel cu aproximativ doi centimetri mai jos decît nivelul de echilibru probabil, urmărindu-se de asemenea din minut în minut, înălţimea coloanei h_a pe parcursul aceloraşi 10 - 12 minute. Datele experimentale rezultate conduc la obţinerea unui grafic asemănător celui prezentat în figura (5,IV) în care h_e (înălţimea de echilibru) se obţine prin prelungirea către axa ordonatelor a dreptei dce uneşte mijloacele segmentelor a_1A_1, a_2A_2, A_3A_3,... Mijlocul unui segment $\overline{aA}$ reprezentînd jumătate din suma ordonatelor h_a şi h_A, este clar de ce metoda se numeşte a "s e m i s u m e i".

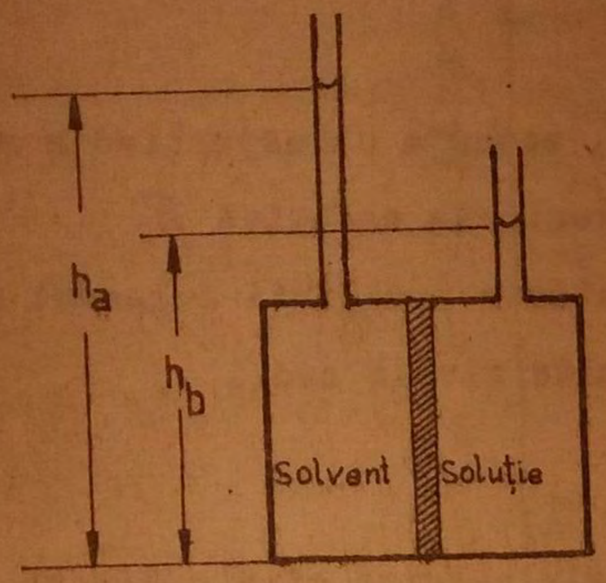


Fig.4.IV. Schema principială a unui osmometru cu membrană verticală.

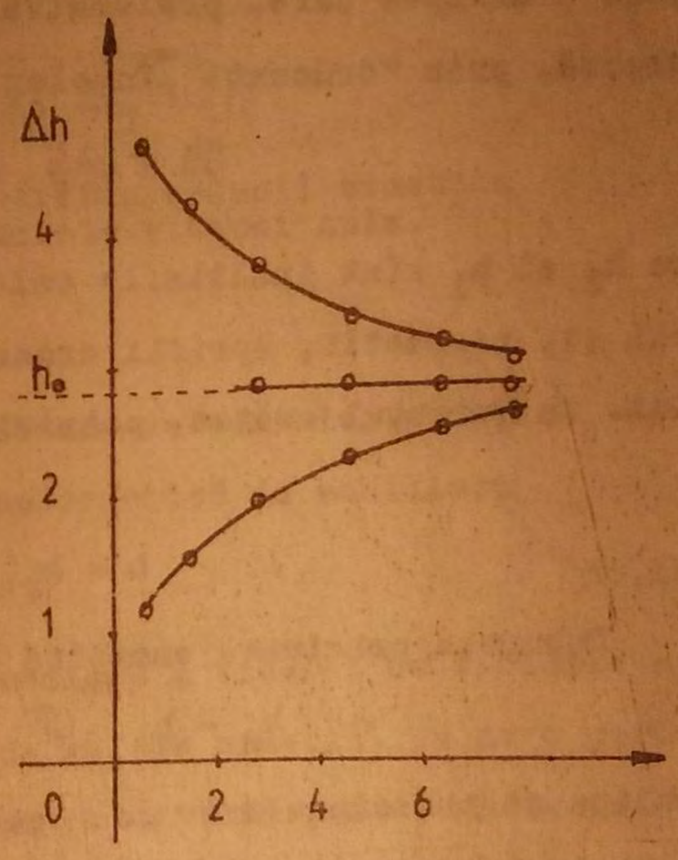


Fig.5.IV. Reprezentarea grafică a datelor obținute prin metoda semisumei.

Metoda vitezei nule /27/. Această variantă a metodei dinamice se bazează pe observația că viteza de variație a nivelului soluției dintr-un capilar al osmometrului este proporțională cu diferența dintre nivelul soluției la un moment oarecare de timp și cel corespunzător echilibrului, adică

$$\frac{dh}{dt} = K.(h - h_e) \qquad (31,IV)$$

unde,

K - este o constantă de proporționalitate iar

h_e - înălțimea la care se află soluția în momentul atingerii echilibrului.

Din relaţia (31,IV) se vede că, dacă

$$h = h_e$$

viteza de scădere a denivelării se anulează, aceasta corespunzînd momentului cînd denivelarea Δh este egală cu presiunea osmotică Π.

Reprezentînd grafic viteza de variaţie a înălţimii coloanei de lichid (în milimetri pe minut) pentru mai multe nivele medii

$$\bar{h} = \frac{h_1 + h_2}{2}$$

se obţine o dreaptă care, prelungită, întretaie abscisa cînd ordonata se anulează, prin "ordonată" înţelegînd

$$\frac{dh}{dt} \cong \frac{\Delta h}{\Delta t} = \frac{h_2 - h_1}{t_2 - t_1}$$

în care h_2 şi h_1 sînt înălţimile coloanei de soluţie în momentele pornirii şi, respectiv, opririi cronometrului utilizat la măsurarea timpului. In momentul arătat, potrivit ecuaţiei (31,IV), are loc egalitatea

$$h = h_e$$

Deoarece presiunea osmotică este dată de relaţia

$$h_e - h_o = \Pi$$

Fig 6.1

se înţelege că procedura trebuie repetată punînd în ambele compartimente ale osmometrului solvent pur. In acest caz, viteza de variaţie a denivelării este:

$$\frac{dh}{dt} = K'_o (h - h_o) \qquad (32,IV)$$

Cînd ordonata dh/dt se anulează avem:

$$K'_o(h - h_o) = o$$

de unde rezultă că

$$h = h_o$$

Practic, valoarea înălţimii de echilibru h_o se obţine prin prelungirea dreptei I (cînd în ambele braţe ale osmometrului se află solvent) pînă la intersecţia axei absciselor (v.fig.6,IV). Cunoscînd

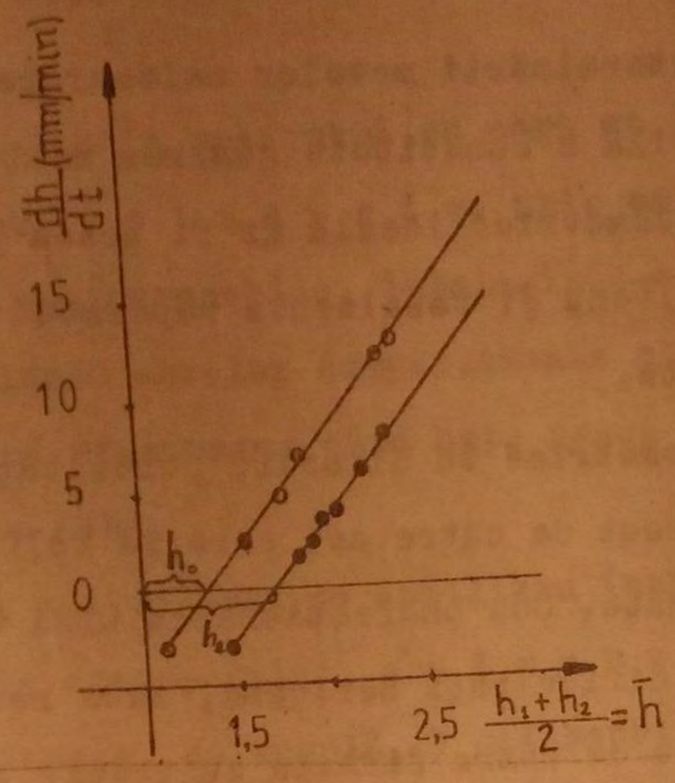


Fig.6.IV. Ilustrarea determinării presiunii osmotice de echilibru prin metoda vitezei nule.

înălţimile de echilibru, h_o corespunzătoare solventului pur şi h_e corespunzătoare soluţiei, găsim presiunea osmotică de echilibru

$$\Delta h_e = h_e - h_o = \pi \qquad (33,IV)$$

Determinarea cu suficientă precizie a vitezei de variaţie a înălţimii dh/dt presupune, din punct de vedere practic, pe de o parte menţinerea constantă a temperaturii iar pe de altă parte, măsurarea înălţimilor coloanei de lichid "h" interferometric sau, cel puţin, cu un catetometru de precizie.

Osmometrele de construcţie mai modernă, fiind dotate cu dispozitive de autoreglare şi de înregistrare, permit scurtarea substanţială a duratei experimentului şi, implicit, diminuarea unor erori supărătoare /28/.

4. MEMBRANE OSMOMETRICE

In practica determinării maselor moleculare prin metoda osmometrică, problema dificilă o constituie găsirea membranei semipermeabile adecvate. O membrană osmometrică ideală ar fi aceea perfect permeabilă pentru moleculele de solvent şi totalmente nepermeabilă pentru moleculele substanţei dizolvate.

Membranele osmometrice cu diferite porozităţi sînt, fie confecţionate artizanal direct de către cei care le folosesc, fie fabricate de către firme specializate. Cum confecţionarea unei asemenea componente a osmometrului comportă dificultăţi serioase, este recomandabilă folosirea membranelor produse de către firmele cu tradiţie în domeniu. Există două genuri de membrane mai frecvent întîlnite, membranele semipermeabile din celuloză regenerată (celofan) şi cele din celediu denitrat.

La determinarea masei moleculare prin metoda osmometrică, diferiţi autori au folosit cele mai diverse tipuri de membrane. Astfel, după opinia lui Wagner /29/, cel mai potrivit material pentru membrane semipermeabile este celuloza regenerată umedă, obţinută din celofanul cu grosimea de o,l milimetri, destinat ambalajului comercial. Flory de asemenea apreciază că membranele obţinute din celofanul de ambalaj pot fi utilizate cu succes la determinarea presiunii osmotice a diferitelor sisteme polimer-solvent /3o,31/. Alţi autori, au folosit membrane din celuloză regenerată , obţinută prin denitrarea unor pelicule de nitroceluloză. Membranele astfel confecţionate, deşi nu s-au dovedit a fi tot atît de omogene, au fost mai permeabile de cîte cele obţinute din celofanul industrial.

Principalele condiţii pe care trebuie să le îndeplinească membrana osmometrică, indiferent de modul cum a fost confecţionată şi din ce anume material, sînt următoarele:

- să nu permită trecerea moleculelor substanţei dizolvate,
- moleculele solventului să poată trece prin membrană destul de uşor spre a se realiza echilibrul osmotic într-un timp cît mai scurt,

- să nu reacţioneze chimic nici cu substanţa dizolvată, nici cu solventul,
- să nu se dizolve în solventul cu care se lucrează,
- să nu prezinte a s i m e t r i e, prin asimetrie, în cazul membranelor semipermeabile, înţelegîndu-se presiunea rezultată la umplerea amboler compartimente ale osmometrului cu solvent, după efectuarea cînd este cazul a corecţiilor de capilaritate /35/.

Măsurată prin denivelarea de echilibru între nivelele de lichid din cele două braţe ale osmometrului, a s i m e t r i a membranelor semipermeabile nu depăşeşte, de regulă, 3 milimetri ($\Delta h = 3$ mm). Indiferent de mărimea efectului de asimetrie, cînd acesta există, trebuie făcută corecţia corespunzătoare.

5. OSMOMETRE

Cu membrană orizontală sau verticală, ori bazate pe măsurarea efectului termic de condensare, o s m o m e t r e l e de uz curent în laboratoarele de specialitate sînt de o largă varietate constructivă.

In construcţia diverselor osmometre cu membrană, problema principală este găsirea modalităţii de sprijinire a membranei astfel încît în timpul utilizării această sensibilă componentă a aparatului în discuţie să nu se deformeze. In general, la proiectarea osmometrelor se urmăreşte ca aparatul să satisfacă anumite cerinţe între care sînt următoarele:

- membrana semipermeabilă să se poată prinde sigur şi uşor pe celula osmometrului,
- pentru a obţine o coloană înaltă de lichid în capilar, se urmăreşte mărirea suprafeţei efective a membranei şi micşorarea secţiunii capilarului. Capilarele cu diametre mai mici de 0,3 milimetri şi membranele cu diametre mai mari de cinci centrimetri nu sînt recomandabile,

- osmometrul să fie cît mai puţin sensibil la variaţiile de temperatură. Pentru satisfacerea acestei cerinţe este necesar ca volumul celulei de măsură al osmometrului să fie pe cît posibil mai mic , iar celula însăşi să fie confecţionată dintr-un material cu căldură specifică apropiată de cea a lichidelor ce urmează a fi introduse în osmometru,
- să existe posibilitatea de a observa şi elimina uşor eventualele bule de gaz care s-ar afla în osmometru,
- în totalitate, osmometrul să fie robust şi uşor manevrabil.

A. Osmometrul cu membrană orizontală. Gama constructivă a osmometrelor cu membrană orizontală conţine multe variante, în funcţie de destinaţia osmometrului şi de materialele folosite. Dim această categorie de osmometre se descrie în cele ce urmează osmometrul Schultz /36/.

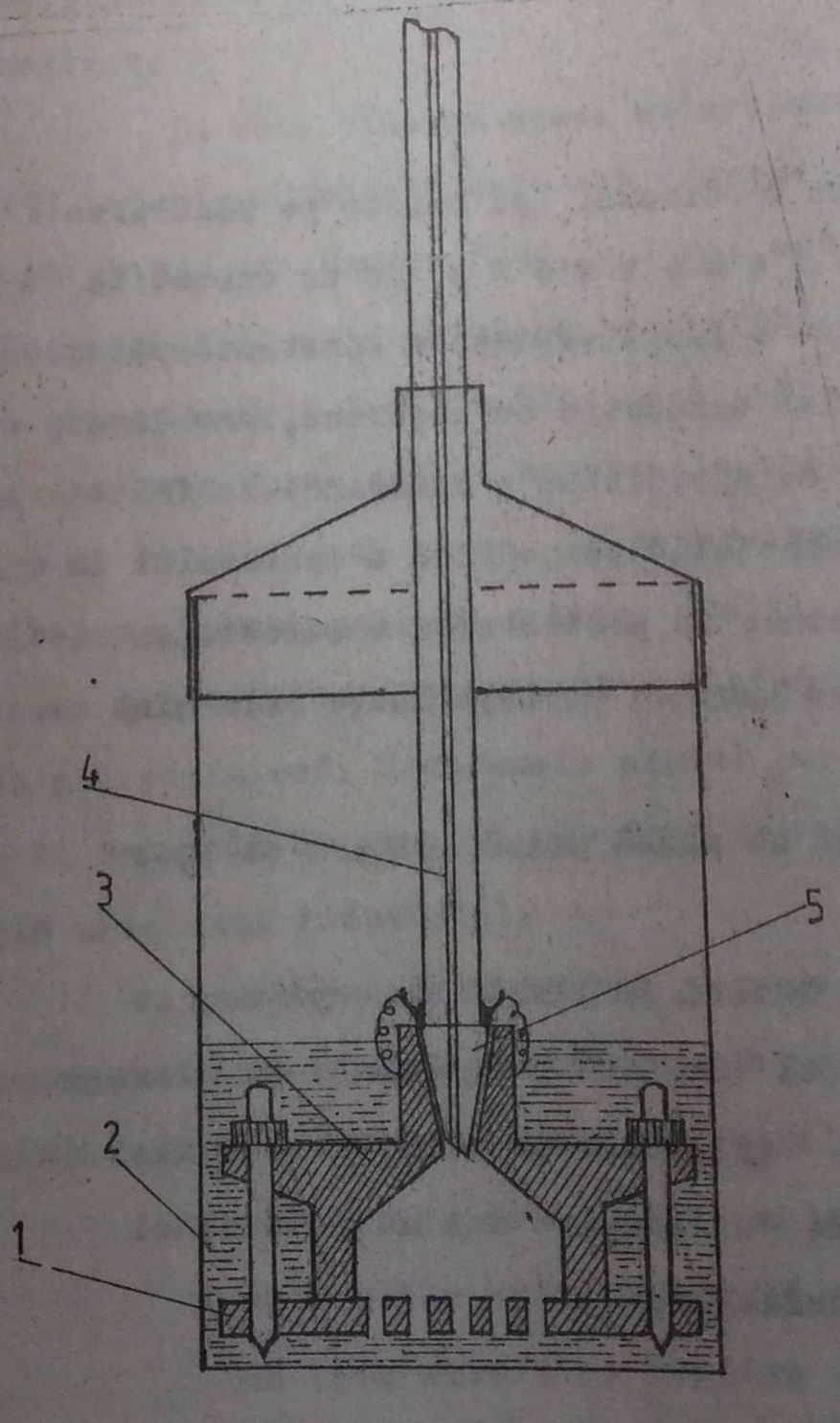


Fig.7.IV. Osmometrul Schultz /36/.

Celula de măsură 3, cu diametrul de 3 - 4 centrimetri şi cu volumul în jur de lo milimetri, este confecţionată din oţel inoxidabil şi fixată prin şase şuruburi pe suportul plan 1. Acest suport, de asemenea metalic, este perforat pe partea sa centrală prin găuri deso cu diamterul de 1 milimetru, în afara de celula 3, el mai susţinînd şi membrana semipermeabilă. Spălarea şi umplerea osmometrului se realizează prin şliful 5 al celulei 3, în care ulterior se fixează capilarul 4.

Osmometrul încărcat cu soluţie şi spălat pe partea exterioară, se introduce într-un pahar special în care se găseşte solventul 2. Intreg ansamblul, la rîndul lui, se plasează într-un termostat cu reglarea automată a temperaturii în limitele a ± e,o5 °C.

B. Osmometrul cu membrană verticală. Primul osmometru cu membrană verticală a fost construit de R.Herzog în anul 1931 /39/, după care a apărut o serie de variante cu modificări şi îmbunătăţiri în funcţie de scopul urmărit.

Osmometrul lui Fuoss şi Mead /37/, prezentat în figura 8, IV este o variantă de largă răspîndire a osmometrului cu membrană verticală. Corpul celulei de măsură este constituit din două semicelule circulare cu diametrul de 127 milimetri, pe a căror suprafaţă interioară sînt matriţate canale semicirculare. Membrana semipermeabilă, servind şi ca garnitură de etanşare, se montează între semicelule, ermetizarea asigurîndu-se prin strîngerea cu şuruburi. Cu osmometrul lui Fuoss şi Mead se poate lucra atît prin metoda dinamică cît şi prin cea statică, termostatatrea putîndu-se face doar în incinte cu aer. Mai multe detalii constructive, precum şi modul de lucru cu un asemenea osmometru pot fi găsite în literatura de specialitate /38,4o/.

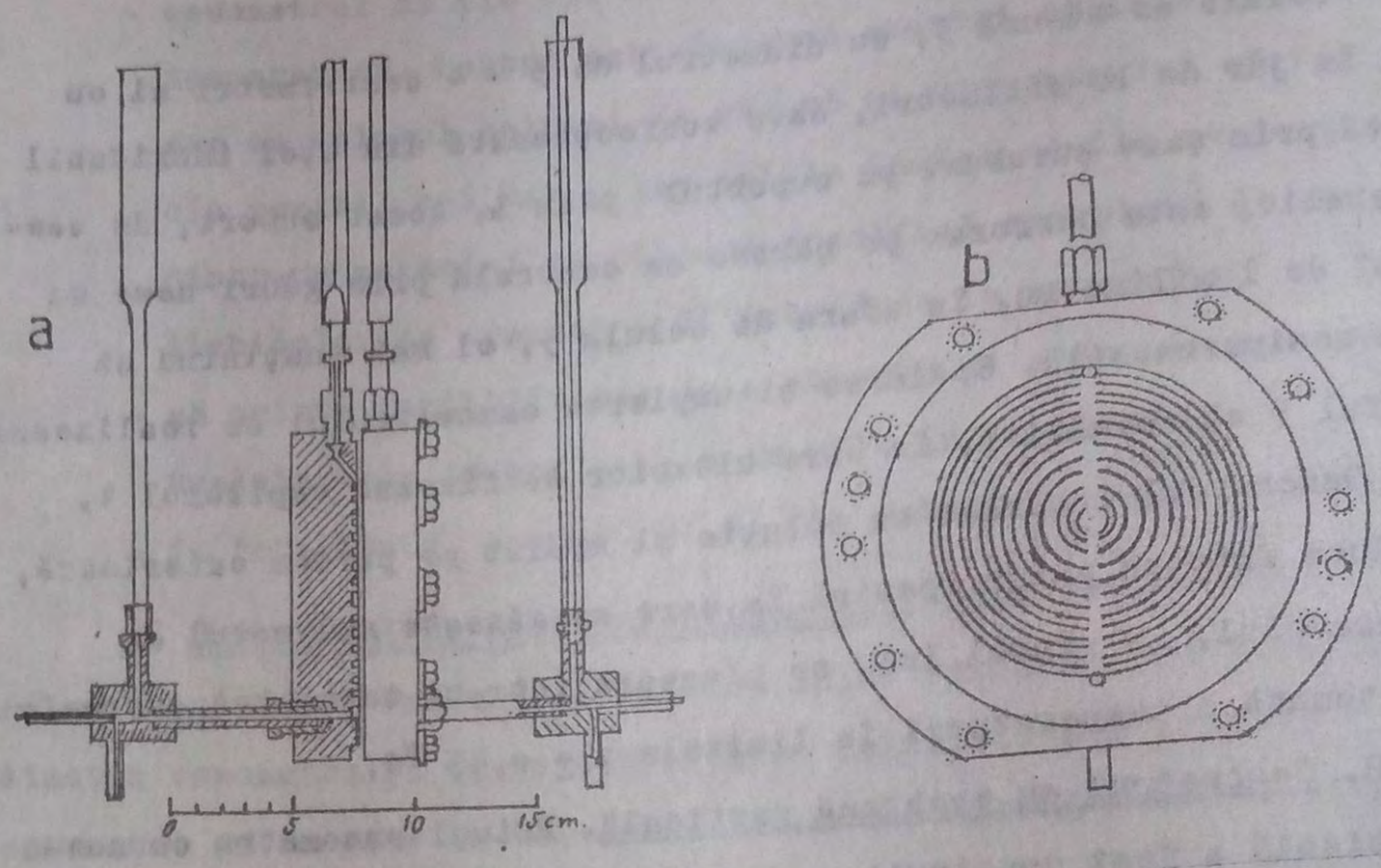


Fig.8.IV. Osmometrul Fuoss-Mead.
a. Forma de ansamblu,
b. Detaliu constructiv pentru semicelule.

C. Osmometrul bazat pe măsurarea efectului termic de condensare.

(Osmometrul cu presiune de vapori)

Metoda măsurării efectului termic de condensare (M.E.T.C.) este o metodă rapidă de stabilire a valorii masei moleculare medii a polimerului dizolvat, necesitînd neînsemnate cantităţi de polimer şi putînd fi folosită pe o gamă largă de solvenţi. Primele lucrări teoretice despre această metodă de determinare a maselor moleşulare ale polimerilor au fost publicate, cu peste o jumătate de secol în urmă, de către Hill şi Baldes /41,42/.

Principial, celula de măsură a aparatului, se compune dintr-o incintă în care sînt plasaţi doi termorezistori identici montaţi, prin conexiuni adecvate, într-o punte Wheastone. Incinta în discuţie, încărcată la saturaţie cu vaporii solventului în care a fost dizolvat polimerul de studiat, este termostată cu o precizie de ± 0,01 °C.

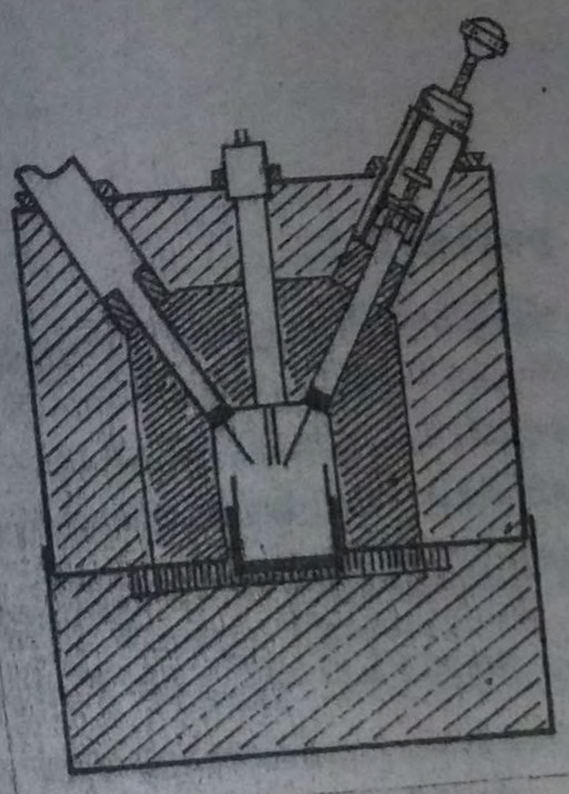


Fig.9.IV. Osmometrul cu presiune de vapori Merchrolab, V.P.O. - 3ol.

Cînd în incinta descrisă s-a stabilit un regim termic staţionar, se depun cu ajutorul a două seringi o picătură de soluţie pe un termorezistor şi o picătură de solvent pe celălalt termorezistor. Deoarece în jurul picăturii de soluţie presiunea de vapori este mai mică decît în jurul picăturii de solvent, vaporii solventului se condensează cu viteză mai mare pe picătura de soluţie. Dacă pe picătura de soluţie se condensează o cantitate de vapori mai mare, aportul de căldură va fi şi el mai mare, termorezistorul susţinînd picătura de soluţie încălzîndu-se astfel mai mult decît cel care susţine picătura de solvent. Măsurînd cu ajutorul punţii Wheastone variaţia de rezistenţă a celor doi termorezistori, se poate stabili diferenţa de temperatură maximă apărută între picătura de soluţie şi cea de solvent. Această diferenţă de temperatură, măsurată cu precizie de ± 0,0001 ^{o}C în condiţii staţionare, este folosită la determinarea masei moleculare medii numerice prin intermediul relaţiei:

(34,IV)

$$\overline{M}_n = \frac{K \cdot M_s \cdot g}{G_s \cdot \Delta T_{st}}$$

în care,

K - este constanta aparatului,

M_s - ,asa moleculară a solventului,

g - masa polimerului din soluţie,

G_s - masa solventului în care este dizolvat polimerul,

ΔT_{st}- diferenţa de temperatură între cei doi termorezistori, în condiţii termice staţionare.

Constanta K a aparatului se poate determina, pe baza formulei (34,IV), folosind un polimer cu masa moleculară cunoscută. Cînd concentraţiile soluţiilor polimere studiate sînt mici, astfel încît să fie satisfăcute cerinţele legii lui Raoult, precizia cu care se determină masa moleculară medie numerică este în jur de 1o%.

Lărgimea domeniului de mase moleculare determinabile prin metoda M.E.T.C. este, după cum apreciază literatura de specialitate /43/ cuprinsă între 1o.ooo şi 4o.ooo. Spre exemplu, Van Dam /44/ a determinat prin această metodă în 1960 o masă moleculară $\bar{M}_n$ = 3o.ooo cu o precizie de 1o% iar în 1964 Cantow şi colaboratorii /45/ au folosit metoda aminată pentru polimeri cu masă moleculară de pînă la 4o.ooo. Există speranţa că perfecţionarea metodei şi mai cu seamă a aparaturii electronice anexe, ar putea împinge limita superioară a domeniului de mase moleculare măsurate cu precizie suficientă prin meteda în discuţie pînă la 1oo.ooo. Detalii suplimentare în legătură cu subiectul tratat mai pot fi găsite în lucrările /46,47/.

BIBLIOGRAFIE

1. P.J.Flory, J.Chem.Phys., 9, 66o,(1941); 1o, 51,(1942).
2. M.L.Huggins, Ind.Eng.Chem., 35, 216,(1943).
3. W.G.Mc.Millan, J.E.Mayer, J.Chem.Phys., 13, 276,(1945).
4. H.Tompa, Polymer Solutions, Buttarworths, London,(1956).
5. P.J.Flory, W.R.Krigbaum, J.Chem.Phys., 18, 1o86,(1950).
6. P.J.Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca,(1953).
7. W.H.Stockmayer, Makromol.Chemie, 35,54,(1960).
8. T.Orofino, P.J.Flory, J.Chem.Phys., 26, 1o67,(1957).
9. W.R. Krigbaum, P.J.Flory, J.Am.Chem.Soc., 75, 1775,(1953).
1o. A.Ishihara, R.Koyama, J.Chem.Phys., 25, 712,(1956).
11. G.V.Schultz, H.Craubner, J.Polym.Sci., 28, 462,(1958).
12. J.F.Rabek, Experimental Metods in Polymer Chemistry, Chichester, New York, Brisbane, Toronto,(1980).
13. W.R.Krigbaum, P.J.Flory, J.Am.Chem.Soc., 75, 5254,(1953).
14. H.P.Frank, H.F.Mark, J.Polym.Sci., 17, 1,(1955).
15. I.U.P.A.C., J.Polym.Sci., 1o, 129,(1953).
16. K.Uberreiter, W.Krull, Makromol.Chem.,24, 5o,(1957).
17. W.R.Krigbaum, Q.A.Trementozzi, J.Polym.Sci., 28, 295,(1958).
18. N.Nakajima, High Polym.Chem., 6, 451,(1949).
19. W.I.Badgley, H.Mark, High Molecular Weigth Organic Compounds, Interscience Publishers, Inc., Vol.6, New York, London,(1949).
2o. V.N.Tzvetkov, V.E.Eskin, S. Ia. Frenkel, Struktura makromolekul v rastvorah, Nauka, Moskva,(1964).
21. M.Kurata, H.Yamakawa, J.Chem.Phys., 29, 311,(1958).
22. E.Casassa, H.Markovitz, J.Chem.Phys., 29, 493,(1958).
23. R.Kirste, G.Schultz, Z.Phys.Chem., 27, 3o1,(1961).
24. P.Outer, C.Carr, B.Zimm, J.Chem.Phys., 18, 83o,(1950).
25. W.R.Krigbaum, D.Carpenter, J.Phys.Chem., 59, 116,(1955).
26. Iu.E.Eisner, O.B.Ptitzin, Vjsoko.Mol.Soed., 4, 1725,(1972).
27. D.Bruss, H.Stross, J.Polym.Sci., 55, 381,(1961).
28. F.Rolfson, C.Hans, Anal.Chem., 36, 888,(1964).
29. R.H.Wagner, Ind.Eng., Anal., Ed., 16, 52o,(1944).
3o. P.J.Flory, J.Am.Chem.Soc., 64, 372,(1943)
31. D.Bruss, H.Stross, J.Polym.Sci., A1, 2493,(1963).
32. I.I.Jukov, I.Ia.Poddubnji, A.V.Lebedev, Kolloidnjii Jurnal, 1o, 421, (1948).

33. B.P.Montagna, L.T.Jilek, Phys.Chem., 45, 1374,(1941).
34. W.H.Elford, J.Roth Bact., 24, 505,(1931).
35. L.E.Walbridge, Polymer Preprints, 6, 53,(1965).
36. G.V.Schultz, Z.Phys. Chem., A 176, 317,(1936)
37. P.W.Allen, Techniques of Polymer Caracterization, London,(1959).
38. R.O.Herzog, H.M.Spurlin, Z.Phys.Chem., Bodenstein Festband, 239, (1931).
39. R.M.Fuoss, D.J.Mead, J.Phys.Chem., 47, 59,(1943).
40. S.R.Rafikov, S.A.Pavlova, I.I.Tverdohlebova, "Metodji opredelenia molekuliarnjh vesov i polidispersnosti vjsokomolekuliarnjh soedinenii", Moskva,(1963).
41. A.V.Hill., Proc.Roy.Soc., London, A 127, 9,(1930).
42. E.J.Baldes, J.Sci.Instr., 11, 223,(1934).
43. Novoe v metodah issledovania polimerov. Sbornik perevodov i obzorov iz inostrannoi periodiceskoi literaturj, pod redakţiei Z.A.Rogovina i V.P.Zubova, Moskva,(1968).
44. Van Dam. J.Rec.Trav.Chim., Pay-Bas, 83, 129,(1960).
45. Cantow W.J.R., Porter R.S., Johnson J.F., Journ.Polym.Sci,. A 2, 2547,(1964).
46. E.Iu.Bechli. D.D.Novikov, S.G.Entelis., Vjsoko Mol.Soed., 9, 12, (1967).
47. I.Mîndru, D.Ceacăreanu, "Chimia coloizilor şi suprafeţelor" Ed. Tehnică, Bucureşti,(1976).
48. J.Hearst, W.Stokmayer, J.Chem., Phys., 37, 1425,(1962).

CAPITOLUL V

SEDIMENTAREA

1. BAZELE FENOMENULUI DE SEDIMENTARE. Potrivit celor ştiute, prin sedimentare se înţelege depunerea lentă a unor particule solide suspendate într-un lichid, printr-un proces de cădere liberă. In cele ce urmează, şi într-un sens mai restrîns, prin sedimentare vom înţelege mişcarea dirijată a macromoleculelor dintr-o soluţie cînd aceasta se află într-un cîmp gravitaţional mult mai intens decît cîmpul gravitaţional terestru.

Neîndoielnic, cel mai simplu proces de sedimentare este cel al particulelor suspendate într-un lichid viscos. Conform legii lui Stokes, viteza de sedimentare a particulelor sferice suspendate într-un astfel de lichid aflat în cîmpul de forţe gravitaţional terestru este:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2}{9} \frac{\rho - \rho_0}{\eta} r^2 . g \qquad (1,V)$$

în care,

r - este raza particulei,

η - viscozitatea lichidului,

g - acceleraţia gravitaţională terestră,

ρ şi ρ_0 - densitatea particulei şi, respectiv, a lichidului în care se mişcă particula.

Cînd particulele suspendate au mase şi dimensiuni foarte mici, mişcarea ordonată căpătată sub influenţa forţei de greutate este complet anulată de agitaţia termică, energetic mult mai intensă. Această dificultate este depăşită prin crearea de cîmpuri gravitaţionale artificiale de mare intensitate în care se plasează soluţia macromoleculară de studiat.

Cda. 46/988 Fasc. 7

diat. Maşina cu ajutorul căreia pot fi obţinute în prezent cîmpuri gravitaţionale de pînă la 7oo.ooo ori mai intense de cît cîmpul gravitaţional terestru este u l t r a c e n t r i f u g a, întîia maşină de acest fel fiind construită de către T.Svedberg în anul 1925 /1/.

Dacă un cîmp gravitaţional artificial puternic este aplicat unei soluţii macromoleculare, se constată că macromoleculele încep să sedimenteze cu viteză proporţională cu intensitatea cîmpului. Aceasta este principiul sedimentării prin ultracentrifugare, principiu actualmente frecvent utilizat în domeniul cercetării din fizica polimerilor, biofizicii, biologiei etc.

2. PRINCIPIUL CONSTRUCTIV AL ULTRACENTRIFUGII. Piesa principală dintr-o ultracentrifugă o constituie un rotor metalic ce se roteşte cu mare viteză într-o incintă cu vacuum. Soluţia de studiat este plasată într-o mică celulă cu formă de sector circular aşezată - la rîndul ei - într-un locaş anume existent în rotor.

Rotorul ultracentrifugilor moderne este antrenat de motoare electrice care, în mod obişnuit, îl pot roti cu viteze de pînă la 7o.ooo ture pe minut, cînd acceleraţia centrifugă atinge valori de circa 5oo.ooo g, g - fiind acceleraţia gravitaţională terestră.

Temperatura în camera de vacuum, ca şi viteza de lucru a rotorului sînt menţinute automat sub valoare constantă iar procesul de sedimentare poate fi urmărit din mers, pe cale optică, măsurînd viteza cu care se deplasează frontul de separare.

Metodele de înregistrare a procesului de sedimentaţie desfăşurat în timp sînt bazate fie pe fenomenul de refracţie, fie pe fenomenul absorbţie a razelor luminoase care traversează celula de măsură.

Deşi metodele frecvent întrebuinţate sînt cele refractometrice (v.metoda Philpot-Svensson sau Schlieren), metodele interferometrice - cu sensibilitate mult mai mare - se bucură de larg interes în laboratoarele de specialitate. Cercetările şi studiile efectuate folosind tehnica ultracentrifugării se pot diviza, în funcţie de masa moleculară

a solutului şi de viteza cu care este antrenat rotorul, în două grupe:

Cînd viteza rotorului este mare, astfel încît frontul de separare odată format se deplasează spre o extremitate a celulei, se vorbeşte despre m e t o d a v i t e z e i d e s e d i m e n t a r e, iar cînd viteza rotorului este mică, atît încît mişcarea ordonată să fie echilibrată de mişcarea haotică difuzională - despre m e t o d a e c h i l i b r u l u i d i f u z i o - s e d i m e n t a r.

3. <u>VITEZA DE SEDIMENTARE</u>. Ca metodă absolută de determinare a maselor moleculare a polimerilor, viteza de sedimentare în ultracentrifuga analitică se caracterizează prin simplitate şi elegenaţă iar esenţa ei constă în următoarele:

Să admitem că o particulă de masă M şi de densitate ρ se mişcă sub acţiunea unei forţe centrifuge $F_c = M.r.\omega^2$ într-un lichid cu densitatea ρ_0. In aceste condiţii, pe lîngă forţa centrifugă, asupra particulei în discuţie mai acţionează forţa arhimedică $F_A = \frac{\rho_0}{\rho} M.r.\omega^2$ şi forţa de frecare la înaintare $F = f_s \cdot v$ aşa cum sugerează figura (1,V).

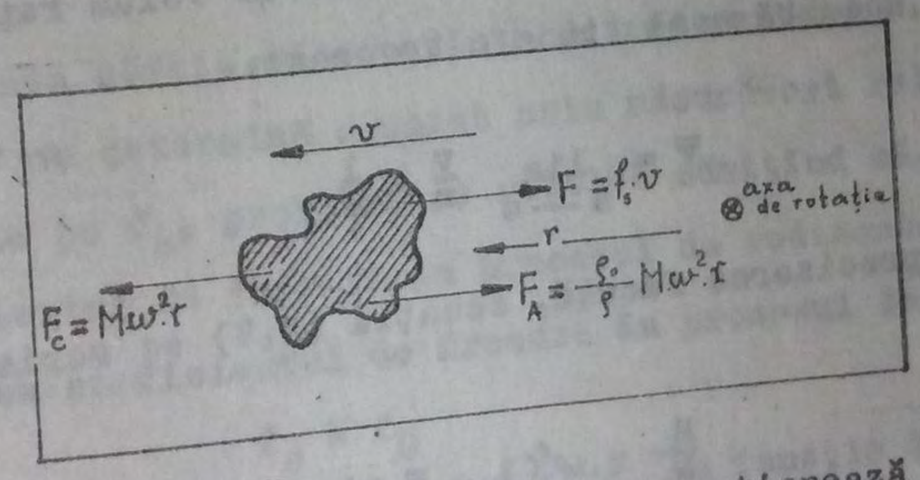


Fig.1.V. Sensul forţelor care acţionează asupra particulei aflate într-un lichid supus centrifugării
v - este viteza de deplasare a particulei.

Cînd forţele enumerate anterior se echilibrează, particula de masă M intră în regim de mişcare uniformă, putîndu-se scrie ecuaţia:

$$M.r\omega^2 = \frac{\rho_0}{\rho} M.r\omega^2 + f_s \cdot v \qquad (2,V)$$

unde,

r - este distanţa de la axa de rotaţie pînă la punctul în care se află particula,

f_s - este coeficientul de frecare dintre particulă şi lichid în procesul de sedimentare,

$v = \frac{dr}{dt}$ - fiind viteza particulei pe direcţia $\bar{r}$.

Dacă particula în discuţie este o macromoleculă şi dacă ne referim la un mol de substanţă, ecuaţia (2,V) se transcrie sub forma:

$$\frac{M}{N_A} r.\omega^2(1 - \frac{\rho_o}{\rho}) = f_s \frac{dr}{dt} \qquad (3,V)$$

unde, N_A - este numărul lui Avogadro.

O dificultate care apare în folosirea ecuaţiei (3,V) este aceea de a găsi în mod corect densitatea ρ a particulei de masă M. Această dificultate se depăşeşte prin înlocuirea densităţii ρ a polimerului aflat în soluţie prin inversul v o l u m u l u i p a r ţ i a l s p e c i f i c $\bar{v}$, înţeles ca o variaţie de volum raportată la unitatea de masă, cînd această masă tinde către zero:

$$\bar{v} = \lim_{m \to 0} \frac{v}{m} = \frac{1}{\rho} \qquad (4,V)$$

După precizarea făcută, ecuaţia (3,V) se scrie, finalmente, sub forma:

$$\frac{M}{N_A} r.\omega^2(1 - \bar{v}.\rho_o) = f_s \frac{dr}{dt} \qquad (5,V)$$

ecuaţie care stă la baza determinării masei moleculare a polimerilor aflaţi în soluţie prin m e t o d a v i t e z e i d e s e d i m e n t a r e. Intr-adevăr, dacă retranscriem ecuaţia (5,V) în mod convenabil, spre exemplu în forma:

$$M.(1 - \bar{v}.\rho_o) = N_A f_s \frac{1}{\omega^2.r} \frac{dr}{dt} \qquad (6,V)$$

în care punem

$$\frac{1}{\omega^2 . r} \frac{dr}{dt} = S \qquad (7,V)$$

rezultă,

$$M = \frac{S . N_A . f_B}{1 - \bar{V} . \rho} \qquad (8,V)$$

Mărimea fizică S, definită de relaţia (7,V) este viteza de mişcare a particulei raportată la forţa centrifugă a unităţii de masă şi poartă numele de c o n s t a n t ă d e s e d i m e n t a r e.

Pentru stabilirea valorii masei moleculare pe baza relaţiei (8,V), trebuie cunoscute valorile mărimilor fizice care intră în formula respectivă. Astfel, dacă se lucrează cu soluţii diluate, densitatea ρ a soluţiei poate fi aproximată prin densitatea ρ a solventului, deci $\rho = \rho_o$. Constanta de sedimentare S poate fi determinată uşor, dacă relaţia (7,V) se scrie sub forma:

$$d(\ln r) = \omega^2 S . dt \qquad (9,V)$$

Experienţa arată că, în cazul soluţiilor diluate, reprezentarea grafică a funcţiei

$$\ln r = f(t) \qquad (10,V)$$

este o dreaptă, panta căreia dă constanta de sedimentare S. Volumul parţial specific $\bar{V}$ se determină separat prin măsurători relativ simple. In ceea ce priveşte pe f_s, problema se rezolvă admiţînd că, în condiţii obişnuite, coeficientul de frecare în procesul de sedimentaţie este aproximativ egal cu coeficientul de frecare în procesul de difuzie:

$$f_s \cong f_D \qquad (11,V)$$

Singer /2/ a calculat raportul $f_s : f_D$ ca funcţie de intensitatea cîmpului de forţe creat prin ultracentrifugare şi de dimensiunile particulelor aflate în soluţie într-un caz extrem: cîmp ultracentrifugal de mare intensitate şi particule de formă foarte alungită. In aceste condiţii, neobişnuite în practica de laborator pe soluţiile polimere, arată autorul citat, raportul celor două mărimi fizice satisface condiţia

$$f_s : f_D < \frac{0,8}{100} \qquad (12,V)$$

Cînd este vorba despre soluţii ale polimerilor liniari, faptul relatat are o explicaţie simplă, anume aceea că micşorarea rezistenţei întîmpinate de ghemul macromolecular din partea solventului ca urmare a orientării lui în cîmpul ultracentrifugal, se compensează prin mărirea frecării de solvent datorită deformării acestui ghem.

In sensul arătat , substituind în relaţia (8,V) pe f_s prin f_D conform formulei lui Einstein

$$f_D = \frac{k.T}{D} \qquad (13,V)$$

nu se introduce o eroare însemnată şi, deci:

$$M_{sD} = \frac{S_o}{D_o} \cdot \frac{R.T}{1-v.\rho_o} \qquad (14,V)$$

unde S_o şi D_o - sînt constantele de sedimentare şi de difuzie extrapolate către concentraţii nule, adică

$$S_o = \lim_{c \to o} S \quad \text{şi} \quad D_o = \lim_{c \to o} D$$

Relaţia (14,V) este cunoscută în literatura de specialitatea sub numele de p r i m a f o r m u l ă a l u i S v e d b e r g pentru determinarea masei moleculare a polimerilor din date obţinute prin difuzie şi sedimentaţie. Important de reţinut este faptul că la deducerea relaţiei în discuţie nu s-a uzat de nici un model geometric, aceasta făcînd ca (14,V) să fie valabilă indiferent de ce formă ar avea macromoleculele în soluţie.

Formula (14,V) a fost folosită de Svedberg pentru determinarea masei moleculare a unor albumine, în esenţă acestea fiind polimeri monodisperşi /1/. Dacă aceeaşi formulă se foloseşte la determinarea masei moleculare a unor polimeri ce prezintă fenomenul de polimolecularitate, ceea ce se obţine este o masă moleculară medie.

Ultracentrifuga poate fi folosită şi ca spectrometru, dînd, în acest caz, direct funcţia de distribuţie a polimerhomologilor sau distribuţia compoziţională a amestecurilor de polimeri diferiţi. In

situaţii ca acestea, metoda sedimentaţională de stabilire a funcţiei de distribuţie după masa moleculară nu are nevoie de aproximaţii, nici de ipoteze simplificatoare.

4. ECHILIBRUL DIFUZIO-SEDIMENTAR. Dacă masa moleculară a polimerului nu este prea mare sau cîmpul ultracentrifugal aplicat este relativ slab, macromoleculele nu sedimentează şi nu formează front de separare între solvent şi soluţie. In momentul cînd mişcarea ordonată sedimentaţională este compensată de mişcarea haotică de difuzie, se stabileşte, o distribuţie concentraţională de echilibru asemănătoare cu a aerului în funcţie de înălţime. Aceasta înseamnă că, din momentul stabilirii echilibrului difuzio-sedimentar, concentraţia, soluţiei va depinde de coordonata r (r - fiind raza rotorului) după o lege avînd forma:

$$C(r) = C_o \cdot e^{-\frac{U(r)}{kT}} \qquad (15,V)$$

unde,

C(r) - este concentraţia soluţiei, măsurată la distanţa r faţă de axa de rotaţie, soluţia fiind socotită ideală ($A_2 = o$),

U(r) - este potenţialul în care sînt distribuite moleculele polimerului polidispers aflat în soluţie,

k - constanta lui Boltzmann,

T - temperatura absolută.

Intrucît forţa

$$\mathcal{F} = \frac{M}{N_A}(1 - \bar{v}\cdot\rho_o)\cdot\omega^2 r, \quad (v.ec.5,V),$$

derivă din potenţialul U(r), se poate scrie:

$$\frac{M}{N_A}(1 - \bar{v}\cdot\rho_o)\cdot\omega^2\cdot r = -\frac{dU}{dr} \qquad (16,V)$$

de unde, după integrare în raport cu r pe intervalul o - r, se obţine:

$$U(r) = -\frac{M}{N_A}(1 - \bar{v}\cdot\rho_o)\cdot\omega^2\cdot\frac{1}{2}\cdot r^2 \qquad (17,V)$$

şi, în final, după substituirea lui U(r) prin egalul său din (17,V) în (15,V), rezultă:

$$C(r) = C_0 \cdot e^{\frac{M(1-\bar{v}\rho_0)\omega^2 r}{2RT}} \qquad (18,V)$$

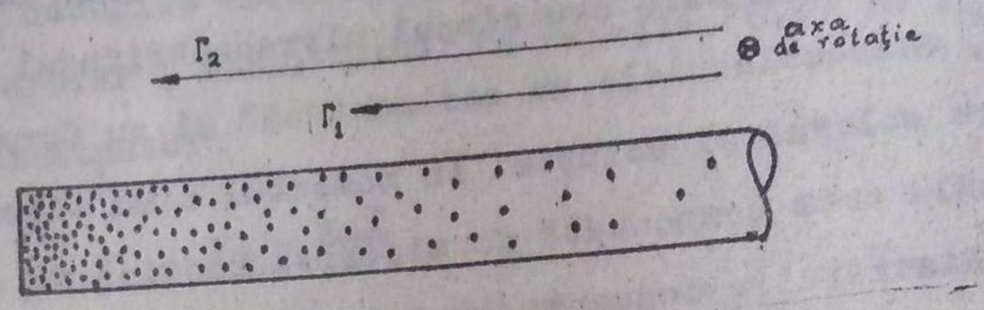


Fig.2.V. Reprezentarea schematică a distribuţiei în cazul echilibrului difuzio-sedimentar.

Pe baza relaţiei (18,V) masa moleculară a solutului poate fi determinată, după stabilirea echilibrului difuzio-sedimentar, măsurînd concentraţia soluţiei studiate în două puncte din interiorul celulei de lucru, (v.fig.3,V).

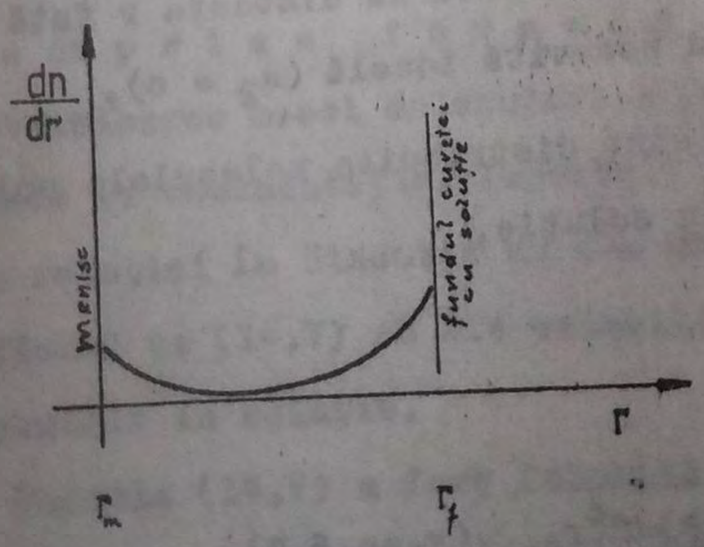


Fig.3.V. Gradientul indicelui de refracţie în funcţie de abscisa r, la atingerea echilibrului.

Astfel, dacă $C_1(r)$ şi $C_2(r)$ sînt concentraţiile soluţiei din celula de măsură în două plane de abscise r_1 şi r_2, din (18,V) se obţine:

$$\frac{C(r_2)}{C(r_1)} = e^{\frac{M(1-\bar{v}\rho_0)}{2RT}(r^2-r^2)} \qquad (19,V)$$

de unde, după logaritmare, găsim:

$$M = \frac{2RT}{\omega^2 \cdot (1-\overline{V}\rho_o)} \cdot \frac{\ln \frac{C(r_2)}{C(r_1)}}{(r_2^2 - r_1^2)} \qquad (2o,V)$$

relaţie care poartă numele de a doua formulă a lui Svedberg /1/.

Prin introducerea notaţiei $\frac{1}{B} = \frac{R.T}{1-\overline{V}\rho_o}$

ecuaţia (2o,V) poate fi scrisă şi sub forma:

$$M = \frac{1}{\omega^2 . B . r} \cdot \frac{d \ln C^{\blacksquare}}{dr} \qquad (21,V)$$

de folos în multe situaţii de interes practic.

Din cele spuse mai sus, rezultă că acest tip de determinări nu poate fi făcut decît în condiţii - θ , sau, cu îngăduinţă, pe soluţii al căror comportament de neidealitate este slab pronunţat. In cazurile cînd metoda echilibrului difuzie-sedimentar se aplică soluţiilor, clar neideale, masa moleculară obţinută este "a p a r e n t ă", trecerea către masa moleculară reală, pentru soluţii polimere diluate, făcîndu-se prin calcul /3,4/, în baza relaţiei:

$$\frac{1}{M_{ap}} = \frac{1}{M} + 2.A_2.C \qquad (22,V)$$

unde,

M - este masa moleculară reală,

M_{ap} - masa moleculară aparentă,

A_2 - cel de al doilea coeficient de virial

C - concentraţia soluţiei.

Baldwin şi Van Holde /5,6/, au calculat, într-un caz general, timpul în care se obţine echilibrul difuzie-sedimentar, ajungînd la concluzia că acest timp este proporţional cu pătratul lungimii coloanei de lichid în celula de măsură.

■. ln C este logaritm natural de C.

In baza unei asemenea concluzii, timpul necesar stabilirii echilibrului difuzo-sedimentar a putut fi micşorat prin utilizarea unor celule de măsură foarte scurte, spre exemplu cu lungimi de unu pînă la doi milimetri /6,7/. Experimente făcute de Mc Cromick la temperatura de 35 °C cu polistiren fracţionat, de masă moleculară M = 135.ooo, au dus la următoarele rezultate:

- cu o celulă lungă de 5 milimetri, timpul necesar atingerii echilibrului difuzo-sedimentar a fost de 137 ore,
- cu una conţinînd o coloană de soluţie lungă de o,67 milimetri, echilibrul s-a obţinut în 2 ore şi 3o minute /8/.

Practica de laborator în domeniul echilibrului difuzo-sedimentar arată că, odată cu micşorarea lungimii celulei de măsură se măreşte şi precizia rezultatelor obţinute.

In afară de cele spuse referitor la măsurătorile de mase moleculare bazate pe folosirea ecuaţiei (2o,V), mai trebuie menţionat faptul că aparatele optice de înregistrare nu indică direct concentraţia, ci o mărime de forma

$$\text{const.}\ \frac{dC}{dr} = Z(r) \qquad (23,V)$$

Prin urmare, spre a evita determinarea imprecisă a concentraţiilor pe calea integrării grafice, trebuie înlocuit în (2o,V) raportul $C_2:C_1$ prin mărimi măsurate direct pe fotogramele date de aparatele optice de înregistrare. In scopul, arătat, dacă se derivă în raport cu r ecuaţia (15,V), se obţine

$$\frac{dC}{dr} = -\frac{dU}{dr} \cdot C(r) \qquad (24,V)$$

relaţie care, dacă se ţine seama de (16,V), capătă forma

$$\frac{dC}{dr} = \frac{M}{N_A}(1 - V\rho_o)\cdot\omega^2 r\cdot C(r) \qquad (25,V)$$

Scriind acum ecuaţia (25,V) pentru două puncte diferite de pe curba distribuţiei la echilibru şi făcînd raportul cerut, rezultă că

$$\frac{C(r_2)}{C(r_1)} = \frac{\left(\frac{dC}{dr}\right)_2}{\left(\frac{dC}{dr}\right)_1} \frac{r_1}{r_2} = \frac{z_2 \cdot r_1}{z_1 \cdot r_2} \qquad (26,V)$$

raport care, înlocuit în (2o,V), conduce la relaţia căutată:

$$M = \frac{2 \cdot RT}{\omega^2 (1-\bar{v}\rho_o)} \frac{\ln \frac{z_2 r_1}{z_1 r_1}}{(r_2^2 - r_1^2)} \qquad (27,V)$$

Această formulă se şi foloseşte la determinarea efectivă a maselor moleculare a polimerilor monodisperşi dizolvăţi în solvenţi - ϕ.

Pentru a se vedea ce tip de masă moleculară poate fi obţinut prin metoda echilibrului difuzie-sedimentar cînd polimerul aflat în soluţie este polidispers, să recurgem la un caz simplificat. In situaţia cînd cel puţin pe distanţe mici cîmpul ultracentrifugal este uniform, prin derivarea relaţiei (18,V) în raport cu r, se obţine:

$$\frac{dC}{dr} = \frac{1 - \bar{v}\cdot\rho_o}{RT} \omega^2 r . M . C. \qquad (28,V)$$

unde,

$$C = C(r) \quad \text{şi} \quad r = \frac{r_1 + r_2}{2}$$

Dacă punctele determinate de r_1 şi r_2 sînt apropiate, atunci, cum rotoarele ultracentrifugilor au raze ce nu depăşesc 1o cm, eroarea introdusă prin aproximaţia

$$\omega^2 r \approx \omega^2 . r$$

este neînsemnată. In aceste condiţii relaţia (18,V) capătă forma

$$C(r) = C_o \cdot e^{\frac{M(1-\bar{v}\rho_o)\omega^2 r}{RT} . r} \qquad (29,V)$$

sau încă, după introducerea notaţiei

$$\frac{(1 - \bar{v}\rho_o)\omega^2 \cdot \bar{r}}{RT} = a \qquad (29',V)$$

$$C(r) = C_o \cdot e^{a.M.R} \qquad (30,V)$$

ceea ce înseamnă că, după stabilirea echilibrului difuzie-sedimentar, macromoleculele din soluţie se distribuie în conformitate cu formula barometrică.

Dacă polimerul din soluţie este polidispers, fiecare specie de macromolecule se caracterizează printr-o concentraţie C(r) proprie, astfel că se poate scrie:

$$C_i(r) = C_i^o \cdot e^{a.M_i.r} \qquad (31,V)$$

de unde, prin derivări succesive în raport cu r, se obţine:

$$\frac{dC_i}{dr} = a\, M_i.C_i \qquad (32,V)$$

$$\frac{d^2C_i}{dr^2} = (aM_i)^2 C_i \qquad (33,V)$$

Sumînd în raport cu indicele "i" şi ţinînd seama că

$$C(r) = \sum_i C_i(r) \qquad (34,V)$$

putem scrie pe (32,V) sub forma:

$$\frac{dC}{dr} = aC \sum \omega_i M_i \qquad (35,V)$$

de unde, ştiind că

$$\omega_i = \frac{n_i M_i}{\sum n_i M_i} \qquad (35',V)$$

rezultă:

$$\frac{dC}{dr} = aC\bar{M}_w r \qquad (36,V)$$

Inmulţind şi împărţind totodată prin "C" membrul drept al relaţiei (33,V) o putem scrie pe aceasta sub forma:

$$\frac{1}{a^2}\frac{d^2C}{dr^2} = C.\sum_i \omega_i M_i^2 \qquad (37,V)$$

în care, dacă substituim pe "C" cu egalul său din (32,V), după ce ţinem seama de (34,V),

$$C = \frac{1}{a} \cdot \sum_i \frac{1}{M_i} \cdot \frac{dC_i}{dr} \qquad (37',V)$$

obţinem:

$$\frac{1}{a} \frac{d^2C}{dr^2} = \frac{dC}{dr} \cdot \frac{\sum_i n_i M_i^3}{\sum_i n_i M_i^2} \qquad (38,V)$$

ceea ce este echivalent cu:

$$\frac{1}{a} \cdot \frac{d^2C}{dr^2} = \frac{dC}{dr} \cdot \bar{M}_{z,r} \qquad (39,V)$$

Deci, plecînd de la distribuţia radială a concentraţiei în celula de măsură, distribuţie dată de (30,V), am demonstrat că prin metoda echilibrului difuzio-sedimentar se poate obţine atît masa moleculară medie ponderală, cît şi masa moleculară medie-Z, (v.rel.36,V şi 39,V).

Intrucît orice polimer se caracterizează printr-o funcţie de distribuţie proprie, masele moleculare medii $\bar{M}_{w,r}$ şi $\bar{M}_{z,r}$, date de (36.V) şi (39,V) se referă doar la distribuţia stabilită în punctul r. Pentru a obţine masa moleculară medie care să caracterizeze tot polimerul, este necesară o operaţie de mediere pe lungimea întregii celule de măsură. Astfel, aplicînd operaţia de mediere masei moleculare medii ponderale dată de (36,V) avem:

$$\bar{M}_w = \frac{\frac{1}{a}\int_{r_1}^{r_2} \frac{1}{C} \frac{dC}{dr} rCdr}{\int_{r_1}^{r_2} rCdr} \qquad (40,V)$$

sau, încă:

$$\bar{M}_w = \frac{1}{a} \frac{\int_{r_1}^{r_2} \frac{dC}{dr} rdr}{\int_{r_1}^{r_2} Crdr} \qquad (41,V)$$

relaţie în care,

$\bar{M}_w$ - este masa moleculară medie ponderală ce caracterizează tot polimerul din celula de măsură, este, deci, o masă moleculară medie adevărată,

a - este o constantă definită prin relaţia (29',V),

r_1 şi r_2 - marchează, în acest caz, coordonata meniscului şi respectiv, a fundului cuvetei, astfel încît, intervalul (r_1,r_2) pe care se face integrarea, nu este altceva decît lungimea celulei de măsură,

$C \equiv C(r)$ - este concentraţia în distribuţia ei radială dată de (3o,V), prin produsul $C.r = C(r).r$ s-a ţinut seama de fenomenul de diluţie sectorială, în ipoteza că celula de măsură are formă de sector circular.

Spre a obţine masa moleculară medie-Z care de asemenea să caracterizeze tot polimerul aflat în celula de măsură şi nu numai macromoleculele din planul r, procedăm într-un mod cu totul asemănător. Astfel, plecînd de la $\bar{M}_{z,r}$ dată de (39,V), putem scrie:

$$\bar{M}_z = \frac{1}{a} \frac{\int_{r_1}^{r_2} \frac{\frac{d^2C}{dr^2}}{\frac{dC}{dr}} rCdr}{\int_{r_1}^{r_2} rCdr} \qquad (42,V)$$

în care notaţiile folosite au semnificaţiile precizate anterior.

Literatura domeniului /3,1o/ conţine relaţii formal mai simple, cum ar fi:

$$\bar{M}_z = \frac{RT}{(1-\bar{v}\rho_o)\cdot\omega^2\cdot\bar{r}} \frac{d}{dr}\left(\ln \frac{dC}{dr}\right) \qquad (42',V)$$

dar nici acestea nu evită principalul neajuns al metodei care este consumul prea mare de timp.

Observînd că cu cît masa moleculară medie are indice "q" mai mare (pentru $\bar{M}_z$, q = 3, iar pentru $\bar{M}_w$, q = 2), cu atît calculele sînt

ma complicate şi, deci, precizia mai mică, menţionăm că, în principiu, cu metoda echilibrului difuzio-sedimentar se poate obţine orice tip de masă moleculară medie, atunci cînd polimerul se caracterizează prin polimolecularitate.

5. METODA ECHILIBRULUI INCOMPLET. Principalul neajuns al metodei echilibrului difuzio-sedimentar este, negreşit, durata mare a experimentului, uneori echilibrul nerealizîndu-se decît după cîteva zile. O asemenea durată de aşteptare face metoda inutilizabilă pentru cazul polimerilor cu stabilitate redusă în soluţii şi, totodată ,apare ca nejustificată faţă de cantitatea de informaţie obţinută.

Archibald /9/ a arătat că masa moleculară a polimerului dizolvat poate fi determinată suficient de precis cu mult mai înainte de atingerea echilibrului.

Să presupunem că experimentul se montează folosind o cuvetă sectorială, prezentată schematic în figura (4,V) unde,

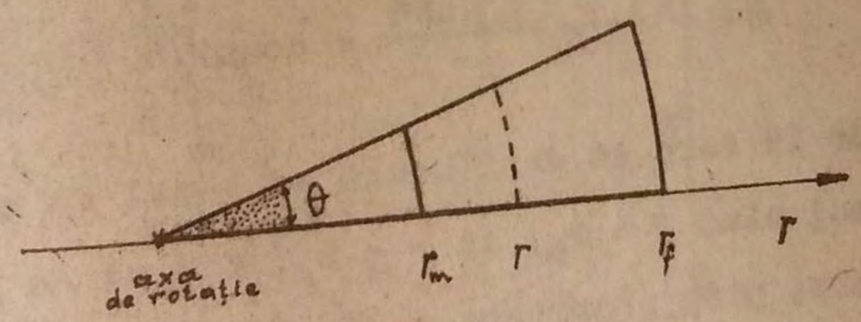


Fig.4,V. Celula de măsură sub formă sectorială, într-o prezentare schematică.

θ - este unghi la centru, format de pereţii cuvetei,

r_f - este distanţa de la axa de rotaţie pînă la fundul cuvetei,

r - abscisă curentă,

r_m - distanţa de la menisc pînă la axa de rotaţie.

Dacă notăm prin Q(r,t) numărul de macromolecule ce trec în unitatea de timp prin suprafaţa unui cilindru de rază r şi de înălţime h (h - grosimea cuvetei), la un moment oarecare t după debutul procesului

de sedimentare, are loc egalitatea:

$$Q(r,t) = (\omega^2 s.r.n - D\frac{dn}{dr})r.\theta.h \qquad (43,V)$$

în care,

n - este numărul macromoleculelor aflate într-un centrimetru cub de soluţie.

In momentul cînd mişcarea sedimentaţională ordonată este în întregime compensată de mişcarea haotică difuzională, se poate scrie relaţia:

$$\lim_{t\to\infty} Q(r,t) = 0 \qquad (44,V)$$

adică distribuţia moleculelor solutului pe întreaga lungime a celulei de măsură este constantă în timp şi descrisă de relaţia:

$$\frac{n_2(r_2,t)}{n_1(r_1,t)} = e^{\frac{1}{2}\cdot\delta(r_2^2-r_1^2)} \qquad (45,V)$$

în care,

$$\delta = \frac{M(1-\bar{v}\rho_o)\cdot\omega^2}{RT} = \text{const.} \qquad (46,V)$$

Condiţiile în care se desfăşoară procesul de sedimentare sînt astfel, încît atunci cînd $r = r_m$, şi $r = r_f$, fluxul de particule este nul, cu alte cuvinte, prin suprafaţa meniscului şi prin suprafaţa fundului cuvetei macromoleculele nu trec niciodată.

Pentru

$$n = C\frac{N_A}{M} \qquad (47,V)$$

relaţia (45,V) coincizînd cu (19,V) înseamnă că, dacă s-ar putea măsura concentraţiile C_2 şi C_1 în punctele r_2 şi r_1, sau în imediata apropiere a acestor puncte, rezolvarea ecuaţiei (19,V) sau (45,V) ne-ar furniza masa moleculară căutată. Din punct de vedere practic, măsurarea cu suficientă precizie a concentraţiei soluţiei în imediata apropiere a meniscului şi a fundului cuvetei, unde $C_2 = C_f$ şi $C_1 = C_m$ este greu de realizat.

Plecînd de la o astfel de constatare, Archibald /9/ a propus un procedeu de rezolvare mai rapidă a problemei în condiţiile unor erori experimentale de mărime tolerabilă.

Dacă ecuaţia (43,V) este valabilă pentru orice t, atunci mărimea

$$\frac{1}{r}\cdot\frac{1}{n}\cdot\frac{dn}{dC}$$

ca funcţie de r,

$$\frac{1}{rn}\cdot\frac{dn}{dC} = f(r) \qquad (48,V)$$

trebuie să fie reprezentată de curbe ale căror ordonate coincid cînd $r = r_m$ şi $r = r_f$, adică

$$\left.\frac{1}{rn}\cdot\frac{dn}{dr}\right|_{r=r_m} = \left.\frac{1}{rn}\cdot\frac{dn}{dr}\right|_{r=r_f} = \text{const.} \qquad (49,V)$$

figura (5,V) ilustrînd grafic situaţia.

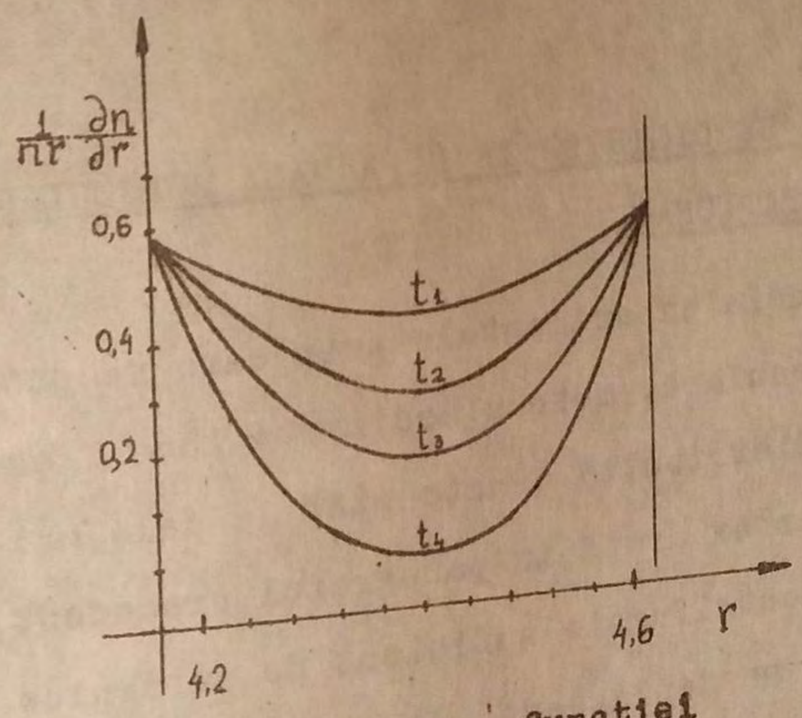


Fig.5,V. Reprezentarea funcţiei $\frac{1}{rn}\cdot\frac{dn}{dr} = f(r)$ pentru diferite momente de timp.

In scopul ridicării gradului de precizie, Archibald /9/ recomandă reprezentări repetate ale funcţiei (48,V) la intervale convenabile de timp şi apoi exptrapolarea acestor curbe pînă la intersecţia cu axa

ordonatelor în punctele $r = r_m$ şi $r = r_f$. Operaţia de extrapolare şi de stabilire cu suficientă precizie a constantei din (49,V) este uşurată de faptul că, pentru valori ale absciselor r apropiate într-o parte de r_m şi în cealaltă de r_f, funcţia (48,V) are caracter cvasiliniar. Aşadar, în condiţiile cînd mărimea $\frac{1}{rn}\cdot\frac{dn}{dr}$ este constantă, calculul masei moleculare se poate face pe baza relaţiei:

$$\frac{M(1 - \bar{v}\cdot\rho_o)}{RT} = \delta \qquad (50,V)$$

în care,

$$\delta = \frac{1}{r_m \cdot C_m}\cdot\left(\frac{dC}{dr}\right)_m = \frac{1}{r_f \cdot C_f}\left(\frac{dC}{dr}\right)_f = \text{const.} \qquad (51,V)$$

constantă care se obţine din datele experimentale prin intermediul unui grafic asemănător celui din figura (4,V).

Cînd polimerul supus cercetării este afectat de fenomenul de polimolecularitate, metoda echilibrului incomplet dă masa moleculară medie ponderală $\bar{M}_w$.

6. FUNCTII DE DISTRIBUTIE DUPA MASA MOLECULARA STABILITE SEDIMENTATIONAL.

Intre metodele experimentale prin care se pot obţine distribuţii după masa moleculară, metoda sedimentaţională este singura care dă direct curbe de distribuţie exacte pînă la cele mai mici detalii.

Aşa după cum se arată în paragraful precedent, sub influenţa unui cîmp de forţe centrifugale suficient de puternice, macromoleculele existente în soluţie se deplasează - de la menisc spre fundul cuvetei - cu viteze mai mari sau mai mici, în funcţie de factori ca : masa moleculară, forma geometrică, gradul de ramificare etc. Insă, indiferent dacă particulele aflate în soluţie se deplasează grupat sau individual în celula de măsură se formează un front de separare între soluţie şi solvent, front redat de optica refractometrică de înregistrare sub forma unor curbe $\frac{dC}{dr} = f(r)$ asemănătoare celor din figura (6,V).

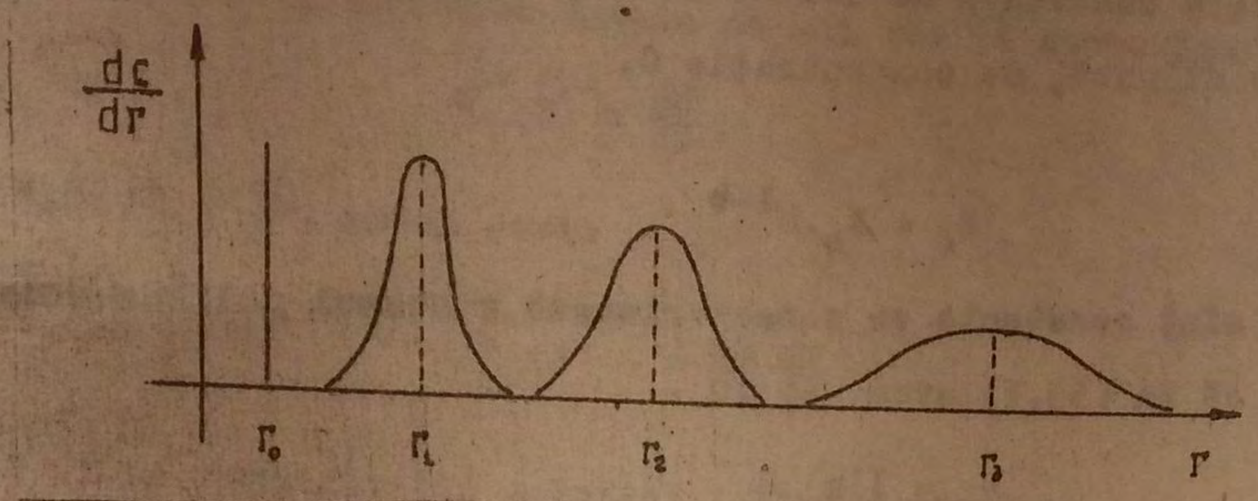


Fig.6.V. Reprezentarea schematică a funcţiei $\frac{dC}{dr} = f(r)$ la diferite momente de timp; r_0, r_1, r_2, r_3 corespund maximului la $t = o$, $t = t_1$, $t = t_2$,.....

Dacă definim funcţia de distribuţie după masa moleculară prin relaţia

$$q_w(M) = \frac{dW}{dM} \qquad (51,V)$$

în care $q_w(M)$ este funcţia de distribuţie ponderală iar dW este fracţiunea de macromolecule a căror masă moleculară este cuprinsă în intervalul M şi M + dM, se înţelege de la sine că, pentru a trece de la curbe de tipul

$$\frac{dC}{dr} = f(r) \qquad (52,V)$$

date direct de aparatul fotografic al ultracentrifugii, la curbe de tipul

$$\frac{dC}{dM} = f(M) \qquad (53,V)$$

care ne interesează, trebuie să avem o legătură între masa moleculară M şi coordonata poziţională r.

Bogata literatură consacrată studiului soluţiilor polimere /1,3,12,13,21 - 24/, arată că legătura între M şi r se realizează prin intermediul relaţiilor

$$r = r_m \cdot e^{\omega^2 Bt} \qquad (54,V)$$

în care, S - este constanta de sedimentare a macromoleculelor aflate într-o soluţie diluată, de concentraţie C,

şi

$$S_o = K_s \cdot M^{1-b} \qquad (55,V)$$

unde, K_s şi b sînt constante ce caracterizează sistemul polimer-solvent, cu precizarea că în (55,V) avem

$$S_o = \lim_{C \to o} S$$

şi $o,5 \leq b < 1$.

Dacă funcţia de distribuţie caracterizează acelaşi polimer, aflat în aceleaşi condiţii, atunci procentul de macromolecule dW a căror masă moleculară este cuprinsă în intervalul M, M + dM sau S, S + dS trebuie să fie acelaşi, adică

$$dW = q_w(M) \cdot dM = \varphi\ (S)dS \qquad (56,V)$$

ceea ce înseamnă că:

$$q_w(M) = \varphi\ (S)\ \frac{dS}{dM} \qquad (57,V)$$

relaţie în care,

$\varphi_w(S)$ - este funcţia ponderală de distribuţie în cazul unei soluţii polimere diluate cu concentraţia C.

Dar, spre a o putea folosi pe cazuri concrete întîlnite în practica de laborator, relaţiei(57,V) trebuie să i-se dea o formă convenabilă. Astfel, trebuie ţinut seama că aparatele optice refractometrice de înregistrare ne dau

$$Z(r) = A \cdot \frac{dn}{dr} \qquad (58,V)$$

unde,

A - este constanta optică a aparatului, iar $\frac{dn}{dr}$ are forma:

$$\frac{dn}{dr} = \frac{dn}{dC} \cdot \frac{dC}{dr} \qquad (59,V)$$

$\frac{dn}{dC}$ - fiind incrementul indicelui de refracţie, constantă caracteristică pentru fiecare sistem polimer-solvent.

Avînd la îndemînă datele de mai sus şi cunoscînd că

$$\varphi_w(S) = \frac{dW}{dS}$$

în care $dW = \frac{dC}{C}$, putem scrie

$$\varphi_w(S) = \frac{1}{C}\frac{dC}{dr}\frac{dr}{dS} \qquad (60,V)$$

$\overline{C}$ - fiind concentraţia soluţiei polimere studiate.

Dar cum, prin derivare în raport cu S, din (54,V) se obţine:

$$\frac{dr}{dS} = \omega^2 r.t \qquad (61,V)$$

înseamnă că (60,V) se poate pune sub forma:

$$\varphi_w(S) = \frac{1}{C}.\frac{dC}{dr}.\omega^2 r.t \qquad (62,V)$$

Ţinînd seama că pe fotograma dată de aparatul de înregistrare se măsoară (în unităţi arbitrare) mărimea: $Z(r) = A.\frac{dn}{dr}$ avem

$$\frac{dC}{dr} = \frac{1}{A}.(\frac{dn}{dC})^{-1}.Z(r) \qquad (63,V)$$

Substituind acum pe (63,V) în (62,V), rezultă că

$$\varphi_w(S) = \frac{1}{A}.\frac{1}{C}.(\frac{dn}{dC})^{-1}.Z(r)\omega^2 r.t \qquad (64,V)$$

relaţie pe care, în final, o transcriem sub forma:

$$\varphi_w(S) = H.Z(r)\omega^2 r.t \qquad (65,V)$$

cu

$$H = \frac{1}{A}.\frac{1}{C}.(\frac{dn}{dC})^{-1} = \text{const.} \qquad (66,V)$$

Aşa cum este definită prin (66,V) constanta H nu este decît un coeficient de normare, putînd fi determinat cu uşurinţă şi din condiţia

$$\int_0^\infty \varphi_w(S).dS = 1 \qquad (67,V)$$

Reprezentarea grafică a mărimii $\varphi_w(S)$ din (65,V) luată ca ordonată, în funcţie de constanta de sedimentare S, calculată pentru fiecare r din (54,V) şi luată ca abscisă, conduce la obţinerea unor curbe, în general de forma:

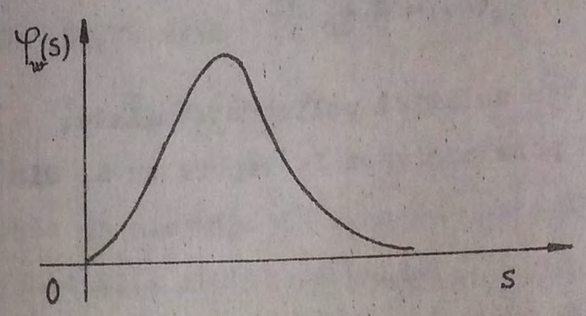


Fig.7.V. Funcţia de distribuţie după constanta de sedimentare într-un caz general.

După ce am obţinut funcţia de distribuţie în raport cu constanta de sedimentare, să revenim la ceea ce ne interesa, adică la distribuţia după masa moleculară. Cu scopul amintit retranscriem formula (57,V):

$$q_w(M) = \varphi_w(S) \cdot \frac{dS}{dM}$$

şi observăm că, pentru a avea funcţia de distribuţie dorită, în afară de $\varphi_w(S)$ pe care o cunoaştem, ne trebuie derivata constantei de sedimentare în raport cu masa moleculară.

Revenind la ecuaţia (55,V) care leagă pe M de S şi efectuînd operaţia de derivare cerută, găsim:

$$\frac{dS}{dM} = (1 - b) \cdot K_s \cdot M^{-b} \qquad (68,V)$$

rezultat pe care, dacă îl substituim în (57,V), obţinem:

$$q_w(M) = (1 - b) \cdot K_s \cdot M^{-b} \cdot \varphi_w(S) \qquad (69,V)$$

Aceasta este distribuţia după masa moleculară, funcţie care, dacă îndeplineşte condiţia:

$$\int_0^\infty q_w(M) \cdot dM = 1 \qquad (70,V)$$

poate fi normată. Evident, $q_w(M)$ dată de (69,V) nu este decît ordonata funcţiei de distribuţie după masa moleculară, abscisa urmînd a fi calculată pe baza ecuaţiei (55,V) din formula:

$$M = \left(\frac{S}{K_s}\right)^{\frac{1}{1-b}} \qquad (71,V)$$

Atît funcţia de distribuţie după constanta de sedimentare, cît şi cea după masa moleculară, se obţin studiind soluţii polimere de concentraţie finită, de aceea, pentru a dispune de rezultate corecte, funcţiile respective trebuie extrapolate către concentraţii nule, numai în acest caz $\varphi_w(S)$ şi $q_w(M)$ reflectînd în mod real polidispersia polimerului studiat. Totuşi, teoriile referitoare la deplasarea şi lărgirea în timp a graniţei de separare /19,2o,25/ arată că extrapolarea la $C \longrightarrow o$ este suficientă doar atunci cînd, în raport cu difuzia, polidispersia este foarte mare, în caz contrar fiind necesară şi extrapolarea în raport cu timpul, la $t \longrightarrow \infty$.

7. SEPARAREA DIFUZIEI DE POLIMOLECULARITATE.

Ne-am ocupat în cele de mai sus de cazul cînd difuzia translaţională este neglijabilă în raport cu polimolecularitatea, dar cazurile frecvente sînt acelea în care efectul difuziei este comparabil cu cel al neomogenităţii moleculare- In asemenea cazuri, difuzia este luată în considerare, admiţîndu-se în acelaşi timp, că, pentru soluţii de concentraţiá mică, deplasarea individuală a macromoleculelor sub influenţa cîmpului ultracentrifugal este independentă de difuzia condiţionată de mişcarea termică /19,25/ In transpunere matematică aceasta înseamnă că momentul de ordin II al curbei de distribuţie $\frac{dn}{dr} = f(r)$ este egal cu suma momentelor curbelor de sedimentare pură fără difuzie şi de difuzie pură fără sedimentare .

Notînd:

prin $\overline{\sigma^2}_{\text{totală}}$ - dispersia totală a curbei $\frac{dn}{dr} = f(r)$,

prin $\overline{\sigma^2}_{\text{difuzie}}$ - dispersia cauzată de efectul difuziei, excluzînd polimolecularitatea şi

prin $\overline{\sigma^2}_{\text{polidisp.}}$ - dispersia cauzată de efectul polimolecularităţii, excluzînd difuzia, se poate scrie:

$$\overline{\sigma^2}_{\text{totală}} = \overline{\sigma^2}_{\text{difuzie}} + \overline{\sigma^2}_{\text{polidisp.}} \qquad (72,V)$$

Dar cum dispersia nu este altceva decît abaterea pătratică medie (abatere standard) iar aceasta, la rîndul ei, este un moment de ordin doi, spunem că **momentul de ordin II al curbei $\frac{dn}{dr} = f(r)$ este egal cu momentul de ordin II datorat difuziei, însumat cu momentul de ordin II datorat polimolecularităţii.**

Ţinînd seama că:

$$\overline{\sigma^2}_{\text{difuzie}} = 2 D_w t \qquad (73,V)$$

$$\overline{\sigma^2}_{\text{polidisp.}} = (\omega^2 \sigma_s r_m t)^2 \qquad (74,V)$$

în care, ω - este viteza unghiulară a rotorului, r_m - este distanţa de la axa de rotaţie la maximul curbei $\frac{dn}{dr} = f(r)$, iar

$\sigma_s = S^2 - (S)^2$, S - fiind constanta de sedimentare /3,25/, avem:

$$\overline{\sigma^2}_{\text{totală}} = 2 D_w t + (\omega^2 \sigma_s)^2 \cdot r_m^2 \cdot t^2 \qquad (75,V)$$

Potrivit relaţiei (75,V), contribuţia adusă de difuzie la dispersia totală este proporţională cu t iar cea adusă de polimolecularitate cu t^2, aceasta însemnînd că dispersia sedimentaţională creşte mai repede în timp de cît cea difuzională. Aşadar, dacă ne interesează doar forma curbei de distribuţie după masa moleculară, fără efectul

cauzat de difuzie, trebuie să facem extrapolarea în raport cu timpul, deoarece numai pentru $t \longrightarrow \infty$ efectul difuziei poate fi neglijat faţă de cel al polimolecularităţii. Dimpotrivă, dacă nu ne interesează obţinerea nici uneia dintre curbele $\varphi_w(S)$ şi $q_w(M)$, ci doar determinarea coeficientului de difuzie D_w, notînd

$$\overline{\sigma^2}_{\text{totală}} = M_2$$

în care, de data aceasta,

M_2 - este momentul de ordin doi al curbei $\frac{dn}{dr} = f(r)$, putem transcrie pe (75,V) sub forma:

$$\frac{M_2}{2t} = D_w + \psi . r_m^2 \, t \qquad (76,V)$$

unde,

$$\psi = \frac{1}{2}(\omega^2 . \sigma_s)^2 = \text{const.}$$

Experienţa arată că, în cazul soluţiilor diluate, funcţia

$$\frac{M_2}{2t} = f(r_m^2 t) \qquad (77,V)$$

este o dreaptă de tipul $Y = a + b.x$ care, intersectînd axa ordonatelor, face posibilă determinarea coeficientului de difuzie translaţională D_w.

8. MASA MOLECULARA MEDIE SUB FORMA GENERALA.

Introdusă de către Stockmayer din considerente de ordin statistic /26/, funcţia de distribuţie (sub forma ei analitică sau grafică) s-a dovedit a fi un folositor instrument pentru descrierea polidispersiei compuşilor macromoleculari. Masa moleculară, fiind în strînsă legătură cu funcţia de distribuţie, are de asemenea caracter statistic şi ne vom ocupa, în cele ce urmează, de forma ei generală.

Să ne amintim că, prin (51,V) definim funcţia de distribuţie ponderală şi să introducem în mod analog o funcţie de distribuţie numerică.

Aşadar, dacă $q_n(M)$ este fracţiunea numerică a macromoleculelor a căror masă moleculară este cuprinsă în intervalul M, M + dM, prin definiţie avem:

$$q_n(M) = \frac{dn}{dM} \qquad (78,V)$$

funcţiei (78,V) corepunzîndu-i condiţia de normare

$$\int_0^\infty q_n(M).dM = 1 \qquad (79,V)$$

Dacă integrala (79,V) se efectuează doar pe intervalul (o,M) şi nu pe întreaga lui lărgime (o,∞), se obţine fracţiunea numerică n(M) a tuturor macromoleculelor care au masa moleculară mai mică sau egală cu M, adică:

$$\int q_n(M).dM = n(M) \qquad (8o,V)$$

numită şi f u n c ţ i e d e d i s t r i b u ţ i e i n t e g r a l ă n u m e r i c ă.

Intr-un mod absolut identic se defineşte fracţiunea de greutate (masică) w(M) a macromoleculelor avînd masa moleculară mai mică sau egală cu M, anume:

$$\int q_w(M).dM = w(M) \qquad (81,V)$$

care se mai numeşte şi f u n c ţ i e i n t e g r a l ă p o n d e r a l ă d e d i s t r i b u ţ i e. In această relaţie, $q_w(M)$ este funcţia diferenţială ponderală de distribuţie. Dacă intervalul de integrare se extinde nelimitat, (81,V) ia forma:

$$\int_0^\infty q_w(M).dM = 1 \qquad (82,V)$$

care nu este decît condiţia de normare a funcţiei diferenţiale ponderale de distribuţie.

Ţinînd seama de (51,V) şi de (78,V), avem:

$$dn = q_n(M).dM$$

şi

$$dw = q_w(M).dM$$

iar apoi scriind că

$$dw = \frac{Mdn}{\int_0^\infty Mdn} \qquad (83,V)$$

rezultă

$$dw = \frac{Mq_n(M).dM}{\int_0^\infty Mq_n(M).dM} \qquad (84,V)$$

şi

$$dw = \frac{M}{M_n} \cdot q_n(M).dM \qquad (85,V)$$

unde am notat

$$\int_0^\infty Mq_n(M).dM = \overline{M}_n \qquad (86,V)$$

In urma rezultatelor de mai sus, în final, se poate scrie:

$$\frac{dw}{dM} = \frac{M}{M_n} \cdot q_n(M) \qquad (87,V)$$

ceea ce înseamnă că, legătura între funcţiile de distribuţie

n u m e r i c ă ş i p o n d e r a l ă are forma:

$$q_w(M) = \frac{M}{M_n} \cdot q_n(M) \qquad (88,V)$$

Dacă definim momentul de ordin k al funcţiei de distribuţie q(M), faţă de originea axelor de coordonate prin relaţia:

$$m_k = \int_0^\infty M^k . q(M)dM \qquad (89,V)$$

este evident că mărimea statistică m_k are sens de masă moleculară medie.

Astfel, punînd:

$$q(M).dM = q_n(M).dM = dn \qquad (90,V)$$

rezultă

$$m_k = \int_0^\infty M^k . dn \qquad (91,V)$$

iar dacă punem (92,V)

$$q(M).dM \equiv q_w(M).dM = dw$$

găsim (93,V)

$$m_k = \int_0^\infty M^k . dw$$

ceea ce înseamnă că atît sub forma din (91,V) cît şi sub cea din (93,V), m_k are sensul unei mase moleculare medii.

Aşadar, relaţia (86,V), prin care am introdus masa moleculară medie numerică, nu este decît un caz particular (k = 1) al relaţiei absolut generale (89,V) cu $q(M) = q_n(M)$.

Dacă punem $q(M) = q_n(M)$ şi luăm k = 2, aceeaşi relaţie (89,V) capătă forma:

$$m_2 = \int_0^\infty M^2 . q_n(M).dM \qquad (94,V)$$

care, prin analogie cu (86,V) şi în acord cu (93,V) este masa moleculară medie ponderală, adică

$$\bar{M}_w = \int_0^\infty M^2 . q_n(M).dM \qquad (95,V)$$

Prin urmare, dacă definim masa moleculară medie făcînd uz de funcţia numerică diferenţială de distribuţie $q_n(M)$, rezultă că:

a. - masa moleculară medie numerică $\bar{M}_n$ este momentul de ordin unu al distribuţiei $q_n(M)$ şi

b. - masa moleculară medie ponderală $\bar{M}_w$ este momentul de ordin doi al aceleiaşi funcţii de distribuţie $q_n(M)$.

Notînd acum $q(M) = q_w(M)$ lu luînd $k = 1$, din (89,V) obţinem:

$$m_1 = \int_0^{\infty} M \cdot q_w(M) dM \qquad (96,V)$$

Insă, cum funcţia de distribuţie ponderală $q_w(M)$ este legată de cea numerică prin relaţia (88,V), după substituţia efectuată în (92,V), rezultă:

$$m_1 = \int_0^{\infty} \frac{M^2}{\overline{M}_n} \cdot q_n(M) \cdot dM \qquad (97,V)$$

relaţie care, ţinînd seama de (96,V) poate fi scrisă ca un raport:

$$m_1 = \frac{\int_0^{\infty} M^2 \cdot q_n(M) dM}{\int_0^{\infty} M \cdot q_n(M) \cdot dM} = \overline{M}_w \qquad (98,V)$$

Aşadar, masa moleculară medie ponderală poate fi pusă şi sub forma raportului a două momente consecutive ale aceleiaşi distribuţii $q_n(M)$, adică:

$$\overline{M}_w = \frac{m_2}{m_1} \qquad (99,V)$$

In acest stadiu al demonstraţiei, putem generaliza scriind că: **masa moleculară medie, sub forma ei generală, poate fi prezentată prin relaţia**

$$m_k = \int_0^{\infty} M^k \cdot q_n(M) \cdot dM \qquad (1oo,V)$$

care nu este altceva decît momentul de ordin k al distribuţiei $q(M)$.

In virtutea relaţiilor (98,V) şi (99,V), orice raport a două momente consecutive ale aceleiaşi funcţii de distribuţie are sens de masă moleculară medie.

$$\frac{m_k}{m_{k-1}} = \bar{M}_k \qquad (101,V)$$

unde,

$\bar{M}_k$ - este masa moleculară medie, iar m_k şi m_{k-1} - momentele de ordin k şi k - 1 ale funcţiei de distribuţie. Considerînd, spre exemplu, k = 3 şi făcînd uz de (89,V) sau de (100,V) care, în fond, reprezintă acelaşi lucru,

$$\bar{M}_3 = \frac{\int_0^\infty M^3 . q_n(M).dM}{\int_0^\infty M^2 . q_n(M).dM} = \bar{M}_z \qquad (102,V)$$

această masă moleculară fiind chiar masa moleculară medie-Z.

Recapitulînd, facem precizarea că, dacă definim masa moleculară medie prin funcţia de distribuţie numerică, avem:

$\bar{M}_1 = \bar{M}_n$; $\bar{M}_2 = \bar{M}_w$; $\bar{M}_3 = \bar{M}_z$ ş.a.m.d., iar dacă o definim cu ajutorul funcţiei de distribuţie ponderale, avem:

$$\bar{M}_o = \bar{M}_n; \bar{M}_1 = \bar{M}_w; \bar{M}_2 = \bar{M}_z$$

Intr-adevăr, dacă substituim în (102,V) pe $q_n(M)$ cu egalul ei din (88,V), obţinem:

$$\bar{M}_2 = \frac{\int_0^\infty M^2 . q_w(M) . dM}{\int_0^\infty M . q_w(M).dM} = \bar{M}_z \qquad (103,V)$$

ceea ce înseamnă, că, în raport cu $q_w(M)$

$$\bar{M}_2 = \frac{m_2}{m_1} = \bar{M}_z \qquad (104,V)$$

Folosirea paralelă a funcţiilor de distribuţie n u m e r i c e şi p o n d e r a l e se justifică prin aceea că toate calculele statistice se fac mai comod utilizînd pe $q_n(M)$ iar informaţiile privind polimolecularitatea aproape întotdeauna se obţin în urma unor transformări neliniare ale funcţiei $q_w(M)$.

In încheiere, se poate spune că, deşi mase moleculare medii precum $\bar{M}_n$, $\bar{M}_w$ şi $\bar{M}_z$ se pot determina în mod efectiv din experienţe montate pe ultracentrifugă, alte mase moleculare medii, de ordin mai mare, cum ar fi M_{z+1}, M_{z+2} ş.a., nu se pot obţine în mod practic din pricina calculelor complicate şi a erorilor mari de neevitat în asemenea cazuri.

BIBLIOGRAFIE

1. T.Svedberg, K.Pedersen, "The Ultracentrifuge, Oxford,(1940).
2. S.I.Singer, Journal Polymer Science, 2, 290,(1947).
3. V.N.Tzvetkov, V.E.Eskin, S.Ia.Frenkel, "Structura macromolecul v rastvorah", Nauka, Moskva,(1964).
4. M.Wales, F.T.Adler, K.E.van Holde, J.Phys.Colloid.Chem., 55, 145, 1951 (1951).
5. R.L.Baldwin, K.E.Holde, "Advances in Polymer Science", 1, 451,(1969).
6. K.E.van Holde, R.L.Baldwin, Journ.Phys.Chem., 62, 734,(1958).
7. D.A.Yphantis, Ann.New York, Acad.Sci, 88, 586,(1960).
8. H.W.McCormick, in "Polymer Fractionation", edited by M.J.R.Cantow, New York, London,(1967).
9. M.J.Archibald, Ann.New York, Acad.Sci., 4 B, 211,(1952) J.Phys.Coll, Chem., 51, 1204,(1947), J.Appl.Phys., 18,362,(1947).
10. S.Ia.Frenkel, "Vvedenie v satisticeskuiu teoriu polimerizatii" Nauka, Moskva, Leningrad,(1965).
11. J.F.Rabek, "Experimental Metods in Polymer Chemistry", Chichester, New York, Brisbane, Toronto,(1989).
12. S.E.Bresler, B.A.Erusalimskii, "Fizika i himia makromolekul", Nauka, Moskwa, Leningrad,(1965).
13. Ch.Tanford, "Physical Chemistry of Macromolecules", Russian edition Moskow,(1965).
14. S.R.Rafikov, S.A.Pavlova, I.I.Tverdohlebova, "Metoddj opredelenia moleculiarnjh vesob i polidispersnosti vjsokomoleculiarjh soedinenii", Moskwa,(1963).
15. Tzjan Zheni Iuan, "Opredelenie milekuliarnjh vesov polimerov" Moskwa,(1962).
16. H.Fujita, "The Matematical Theory of Sedimentation Analysis", Academic Press, New York,(1962).
17. J.Vinograd, J.E.Hearst, "Forrschritte der Chemie organischer Natur stoffe", 20, 372,(1962).
18. J.Hermans, H.Ende, J.Polym.Sci, Partie, C, 1, nr1,1,161,(1963).
19. S.E.Bresler, S.Ia.Frenkel, J.T.F., 23, 1502,(1953).
20. W.Williams, R.L.Baldwin, W.M.Saundres, Ph.Squire, J.Am.Chem.Soc., 74, 1542,(1952).
21. S.Ia.Frenkel, U.F.N., 53, 161,(1954).
22. J.Hermans, Jourd.Phys.Chem., 66, 1148,(1962).

23. P.J.Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornel University Press, Ithaca, New York,(1953).
24. G.Champetier, "Chimie macromoléculaire", Hermann, P a r i s,(1972).
25. R.L.Baldwin, J.W.Williams, J.Amer.Chem.Soc., 72, 4325,(1952).
26. W.H.Stockmayer, Journ.Polym.Sci.,9, 69,(1952).
27. I.L.Phylpot, Nature, 141, 284,(1938).
28. Experimental Metods of Polymer Physics, Viscosity and Diffuzion Russian edition, Mir,(1983).
29. H.Svenson, Advances Proc, Chem., 4, 251,(1948).

CAPITOLUL VI

DIFUZIA TRANSLATIONALA

Intr-o soluţie de concentraţie neomogenă, totdeauna moleculele substanţei dizolvate trec de la concentraţie mare către concentraţie mică pînă la omogenizarea completă a soluţiei.

Acest fenomen de migrare, avînd la bază mişcarea termică /1,2/ este numit d i f u z i e t r a n s l a ţ i o n a l ă.

Studiul proceselor ireversibile de transport, cum este procesul de difuzie, constituie o sursă de informaţii utile despre structura macromoleculelor şi despre interacţiunile lor în soluţie.

Ca metodă de cercetare a proprietăţilor polimerilor aflaţi în soluţie, d i f u z i a are, faţă de alte metode, avantajul că permite studierea comportării macromoleculei în stare naturală, adică în afara unor forţe perturbatoare cum ar fi gradienţii mecanici, electrici ş.a.

1. LEGILE LUI FICK. COEFICIENTUL DE DIFUZIE.

Să considerăm o soluţie macromoleculară diluată ce se caracterizează prin existenţa în sînul ei a unui gradient de concentraţie.

Tratarea teoretică a migrării particulelor de solut în sensul descreşterii concentraţiei în mod asemănător propagării căldurii într-un conductor metalic, a fost concepută de A.Fick în 1855 /3/.

In sensul ideii de mai sus, cantitatea de substanţă difuzată, cînd procesul de difuzie considerat unidimensional devine staţionar, este dată de ecuaţia:

$$Q = -\frac{dC}{dx} S.t \qquad (1,VI)$$

unde,

Q - este cantitatea de substanţă difuzată în direcţia x,

S - suprafaţa perpendiculară pe x,

t - timpul,

$\frac{dC}{dx}$ - gradientul concentraţiei.

Reluînd pe (1,VI) sub forma numită p r i m a l e g e a l u i F i c k:

$$\frac{Q}{St} = - D \frac{dC}{dx} \qquad (2,VI)$$

observăm că, la o temperatură dată, fluxul moleculelor substanţei dizolvate este proporţional cu gradientul concentraţiei. Coeficientul de proporţionalitate introdus "D" se numeşte c o n s t a n t ă d e d i f u z i e t r a n s l a ţ i o-n a l ă i z o t e r m ă.

Semnul minus introdus în relaţiile de mai sus indică faptul că transportul de substanţă are loc numai în direcţia descreşterii concentraţiei.

Forma (2,VI) a primei legi a lui Fick permite enunţarea unei definiţii a constantei de difuzie şi anume: c o n s t a n t a d e d i f u z i e "D" e s t e n u m e r i c e g a l ă c u c a n t i t a t e a d e s u b s t a n ţ ă c e d i f u z e a z ă î n u n i t a t e a d e t i m p p r i n u n i t a t e a d e s u p r a f a ţ ă î n p r e z e n ţ a g r a d i e n t u l u i d e c o n c e n t r a ţ i e e g a l c u u n i t a t e a.

Toate cele spuse mai sus în legătură cu prima lege a lui Fick sînt valabile numai dacă dependenţa lui Q faţă de $\frac{dC}{dx}$ este liniară. Experienţa arată că această dependenţă nu este totdeauna liniară. In afară de aceasta, polimerii - în special cei sintetici - nu sînt monodisperşi pentru ca fiecare macromoleculă să poată fi caracterizată de unul şi acelaşi D. In plus, D poate depinde şi de concentraţia soluţiei ceea ce face ca ecuaţia (2,VI) să nu corespundă întru totul realităţii.

Dacă fluxul de substanţă

$$-D\frac{\partial C}{\partial x} = L \qquad (3,VI)$$

variază în lungul direcţiei x, se poate scrie:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial L}{\partial x} = 0 \qquad (4,VI)$$

care este tocmai ecuaţia de continuitate.

Substituind acum pe L din (3,VI) în (4,VI), rezultă că:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}(D\frac{\partial C}{\partial x}) \qquad (5,VI)$$

ceea ce înseamnă că v i t e z a d e d i f u z i e $\frac{\partial C}{\partial t}$ este proporţională cu gradientul concentraţiei /2/. Relaţia (5,VI) constituie ceea de a d o u a l e g e a l u i F i c k.

Cînd soluţia este mult diluată, coeficientul de difuzie nu depinde de concentraţie $(D \neq D(c))$ iar dacă D nu depinde nici de x, atunci avem:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \qquad (6,VI)$$

care nu este decît o altă formă a celei de a doua legi a lui Fick.

Pentru studiul soluţiilor de polimeri este interesant cazul cînd se aduc în contact două soluţii separate printr-o suprafaţă plană, normală pe x, soluţii care au, la momentul t = o, concentraţiile C_o şi C_1.

Dacă cele două soluţii ce vin în contact se întind în ambele sensuri ale axei Ox, începînd de la suprafaţa x = o, la distanţe suficient de mari, atunci concentraţia C în funcţie de timp, ca soluţie a ecuaţiei (6,VI), are forma:

$$C = C_1 + \frac{\Delta C}{2}(1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^y e^{-y^2}\,dy) \qquad (7,VI)$$

unde am notat,

$$y = \frac{x}{\sqrt{4.D.t}} \qquad (8,VI)$$

§1

$$\Delta C = C_o - C_1$$

Din relaţia (8,VI) se vede că la t = o, avem y = ∞ faptul însemnînd că, integrala (7,VI) poate fi pusă sub forma:

$$\int_0^{\infty} e^{-y^2} \cdot dy = \pm\sqrt{\frac{\pi}{2}} \qquad (8',VI)$$

semnele + şi - corespund semnelor lui x.

Pentru a vedea mai explicit evoluţia concentraţiei în timp, soluţia ecuaţiei (6,VI) se poate scrie şi sub forma:

$$C(x) = \frac{1}{2} \cdot C_o \left(1 - \frac{1}{\sqrt{\pi \cdot Dt}}\right) \cdot \int_0^x e^{-\frac{x^2}{4Dt}} dx \qquad (9,VI)$$

în care C(x) reprezintă concentraţia la momentul t, într-un plan situat la distanţa x de suprafaţa de separare.

In multe metode moderne de obţinere a coeficientului de difuzie D, se determină experimental nu concentraţia ca funcţie de x aşa cum sugerează (9,VI), ci gradientul concentraţiei. Dacă ecuaţia $\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ se rezolvă cu condiţiile iniţiale $C = C_o$, $x \leqslant o$ şi $C = o$, $x \leqslant o$, se obţine o soluţie de forma:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_t = \frac{C_o}{\sqrt{\pi \cdot 4Dt}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \qquad (1o,VI)$$

care este tocmai gradientul concentraţiei, comod de măsurat în multe cazuri.

După cum a arătat Einstein /5/, coeficientul de difuzie D macroscopic determinat prin ecuaţiile lui Fick, poate fi nemijlocit legat de parametri microscopici caracterizînd mobilitatea particulelor aflate în soluţie.

Forţa sub acţiunea căreia o macromoleculă migrează către regiuni de concentraţie mai mică, după cum rezultă din lucrarea /5/, este pro-

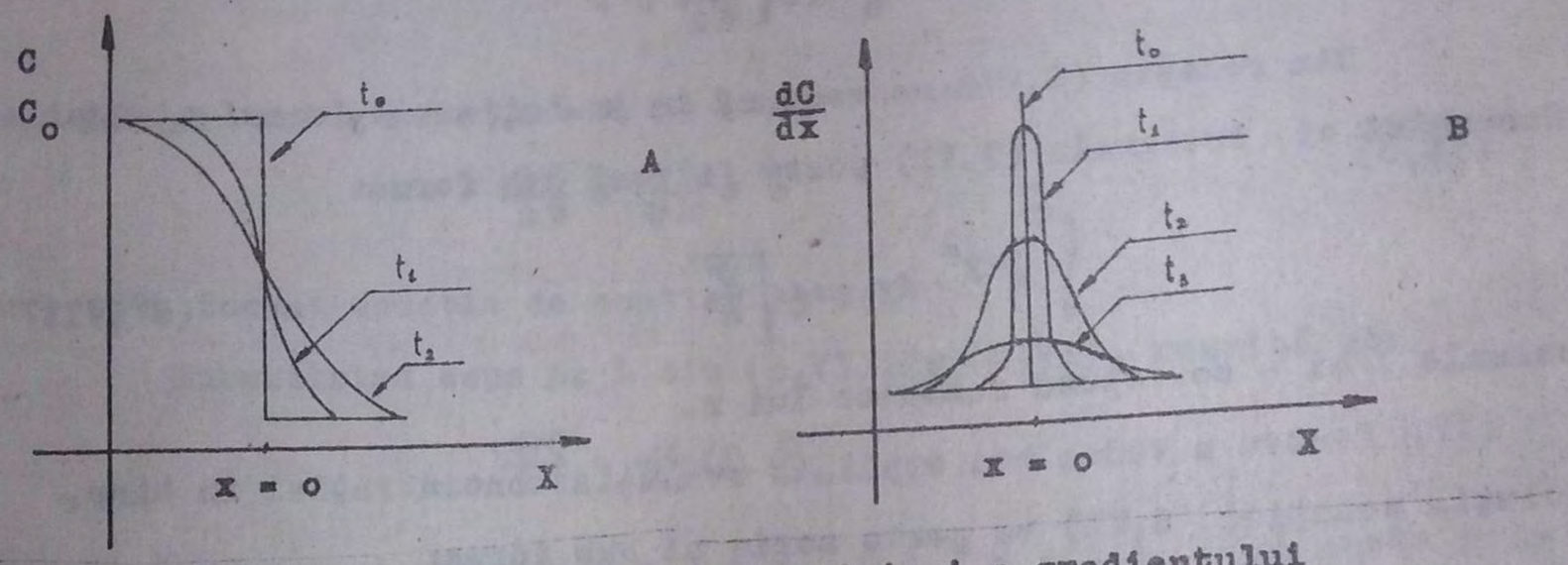


Fig.1.VI. Variaţia concentraţiei şi a gradientului concentraţiei în funcţie de timp
A - funcţia integrală,
B - funcţia diferenţială.

porţională cu coeficientul de frecare f şi cu viteza de deplasare prin lichidul în care se află:

$$F = f \cdot \frac{dx}{dt} \qquad (11,VI)$$

Dar cînd procesul de difuzie devine staţionar, forţa de antrenare a particulelor - dinspre concentraţii mari către concentraţii mici - este gradientul presiunii osmotice $\frac{d\Pi}{dx}$. In acest caz, forţa care acţionează asupra volumului de soluţie de 1 cm^3 este:

$$F = -\frac{d\Pi}{dx} \qquad (12,VI)$$

iar pentru o singură particulă, dacă într-un centimetru cub sînt N_o particule, va fi:

$$F = -\frac{1}{N_o} \cdot \frac{d\Pi}{dx} \qquad (13,VI)$$

însă, cum

$$\frac{1}{N_o} = \frac{M}{CN_A} \qquad (14,VI)$$

(13,VI) devine:

$$F = -\frac{M}{N_A C}\cdot\frac{d\pi}{dx} \qquad (15,VI)$$

Sub acţiunea forţei date de relaţia (15,VI), o particulă care se deplasează prin solvent cu viteza $\frac{dx}{dt}$ creează un flux de difuzie

$$L = C\cdot\frac{dx}{dt} \qquad (16,VI)$$

Din comparaţia acestei relaţii cu (3,VI), rezultă:

$$C\cdot\frac{dx}{dt} = -D\cdot\frac{dC}{dx} \qquad (17,VI)$$

adică,

$$D = -C\cdot\frac{dx}{dC}\cdot\frac{dx}{dt} \qquad (18,VI)$$

Comparînd acum pe (11,VI) cu (15,VI), găsim:

$$f\cdot\frac{dx}{dt} = -\frac{M}{CN_A}\cdot\frac{d\pi}{dx} \qquad (19,VI)$$

şi

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{1}{f}\cdot\frac{M}{CN_A}\cdot\frac{d\pi}{dx} \qquad (2o,VI)$$

relaţie care, dacă este introdusă în (18,VI), rezultă:

$$D = \frac{1}{f}\cdot\frac{M}{N_A}\cdot\frac{d\pi}{dC} \qquad (21,VI)$$

Pentru soluţii infinit diluate, după cum se ştie, este valabilă legea lui Van t'Hoff

$$\pi = \frac{RT}{M}\cdot C \qquad (22,VI)$$

pe care, dacă o derivăm în raport cu concentraţia şi o introducem în (21,VI), obţinem:

$$D = \frac{kT}{f} \qquad (23,VI)$$

unde,

$k = \frac{R}{N_A}$ - este constanta lui Boltzmann.

Relaţia (23,VI) ne spune că, dacă se determină experimental coeficientul de difuzie, se poate afla care este valoarea lui f în mediul în care a avut loc procesul de difuzie, coeficientul de frecare fiind legat nemijlocit de forma geometrică şi de dimensiunile particulelor dizolvate. Relaţia (23,VI), valabilă doar în cazul soluţiilor ideale, a fost propusă pentru prima dată de Einstein /5/.

2. STABILIREA EXPERIMENTALA A COEFICIENTULUI DE DIFUZIE

In vederea stabilirii efective a valorii coeficientului de difuzie a fost propus un mare număr de metode, de dispozitive experimentale şi celule de difuzie /6 ÷ 14/.

Unul dintre procedeele frecvent întrebuinţate în scopul amintit este un procedeu refractometric cunoscut în literatură sub denumirea de **m e t o d a l u i** Phylpot - Svenson sau **m e t o d a s c h l i e r e n**. Această metodă se bazează pe faptul că, atunci cînd o rază de lumină traversează un mediu cu indice de refracţie variabil se curbează spre zona cu indice de refracţie mai mare.

Intr-un caz ca acesta, abaterea razei de la drumul pe care l-ar fi parcurs o rază luminoasă normal refractată este proporţională cu gradientul concentraţiei $\frac{dC}{dx}$, dacă mediul refractat este o soluţie diluată. Se obţin, în general, pentru timpi diferiţi, curbe **u n i m o d a l e** simetrice, ca formă apropiate de curbele gaussiene (v.fig.1,VI), curbe ce se înregistrează apoi fotografic. Reluînd în acest context ecuaţia (1o,VI), cunoscută în literatură şi sub denumirea de **f o r m u l a l u i W i e n e r** /4/,

$$\frac{dC}{dx} = \frac{C_o}{\sqrt{\pi 4Dt}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \qquad (24,VI)$$

şi punînd-o sub forma:

$$\left(\frac{dC}{dx}\right)^2_{max} = \frac{C_o^2}{4\pi \cdot D} \cdot \frac{1}{t} \qquad (25,VI)$$

se întrevede o posibilitate - aici teoretică - de determinare experimentală a coeficientului de difuzie D.

Intr-adevăr, curbele obţinute prin înregistrarea funcţiei

$$\frac{dC}{dx} = f(x) \qquad (26,VI)$$

ca cea din figura (2,VI)

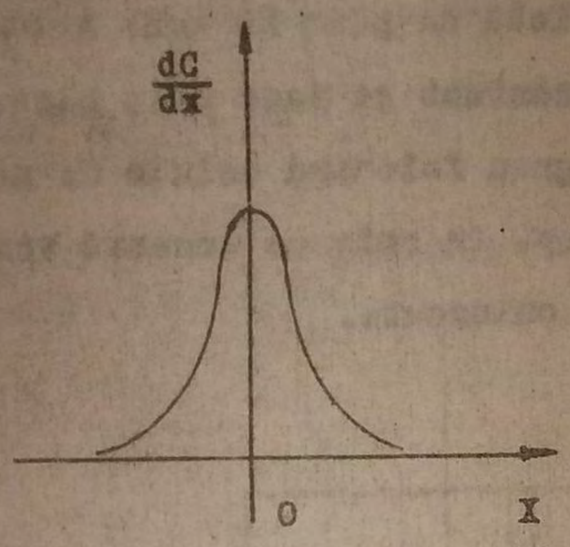


Fig.2,VI. Graficul funcţiei $\frac{dC}{dx} = f(x)$ pentru un timp t = constant.

în care, dacă notăm suprafaţa de sub curbă cu S şi $(\frac{dC}{dx})_{max} = \delta^{o}_{max}$, în baza relaţiei (25,VI), avem:

$$(\frac{S}{\delta^{o}_{max}})^2 = 4\pi DT \qquad (27,VI)$$

ceea ce înseamnă că, dacă reprezentăm grafic funcţia

$$(\frac{S}{\delta^{o}_{max}})^2 = f(t) \qquad (28,VI)$$

panta curbei ne permite calcularea coeficientului de difuzie translaţională D. Intrucît în mod practic δ^{o}_{max} nu poate fi măsurat, metoda mai sus prezentată are doar valoare principială. In afară de dificultatea semnalată există şi alte dificultăţi de ordin practic în experimentele montate cu scopul studierii fenomenului de difuzie şi a determinării lui D, o dificultate fiind legată de formarea şi înregistrarea în timp a graniţei de separare. Oricum, observarea fenomenului de difuzie sau, în

general, de transport, în soluţii se reduce întotdeauna la a înregistra poziţia şi forma limitei de separare între soluţiile de concentraţii diferite care sînt puse în contact.

Prin graniţă, front sau limită de separare trebuie să înţelegem acea regiune de separare a celor două lichide (soluţii) în care concentraţia variază continuu de la 0 la C_o sau de la C la C + ΔC. Debutul unui experiment de difuzie se consideră cu atît mai reuşit cu cît limita de separare este mai subţire, mai apropiată de plan în sens geometric.

Punerea celor două lichide în contact se face prin plasarea lichidului mai uşor deasupra celui mai greu folosind celule de măsură sau cuvete construite anume în acest scop. In cele ce urmează vom descrie două dintre tipurile de cuvete mai cunoscute.

a) <u>Cuveta Classon</u>

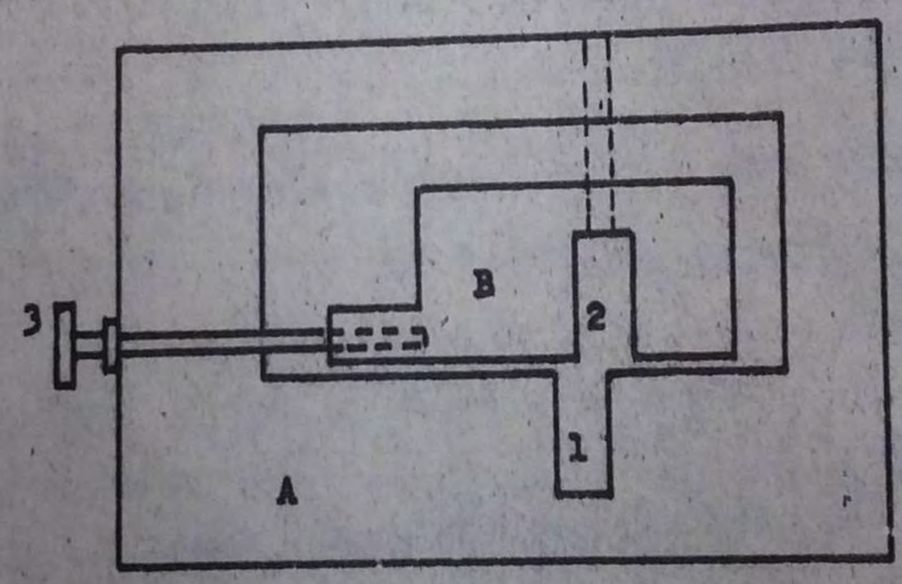


Fig.3.VI. Schema constructivă a celulei de măsură Classon.

După cum se vede pe schema constructivă (v.fig.3,VI), cuveta de tip Classon /6/ este compusă din două blocuri (oţel inoxidabil sau alt material convenabil ales), blocuri astfel concepute încît unul (B) poate culisa în interiorul celuilalt (A). Celula de măsură propriuzisă este formată din semicavităţile 1 şi 2. Se pune lichidul cu densitate mai mare în semicavitatea 1 iar cel cu densitatea mai mică în semicavitatea 2. Ştiind că blocul B poate culisa în blocul A, putem înţelege

că, dacă 2 se află în poziţia punctată, cele două lichide nu vor putea fi puse în contact decît doar manevrînd şurubul 3. La acest tip de cuvetă, ermetizarea suprafeţelor în contact se face cu unsori care nu se dizolvă în solventul folosit.

b) Cuveta Tzvetkov. In difuziometrele care folosesc lumină polarizată, cum este difuziometrul Tzvetkov /8,9/, se foloseşte o cuvetă ingenios concepută, dar de o construcţie mai puţin robustă în comparaţie cu tipul de cuvetă propus de Classon.

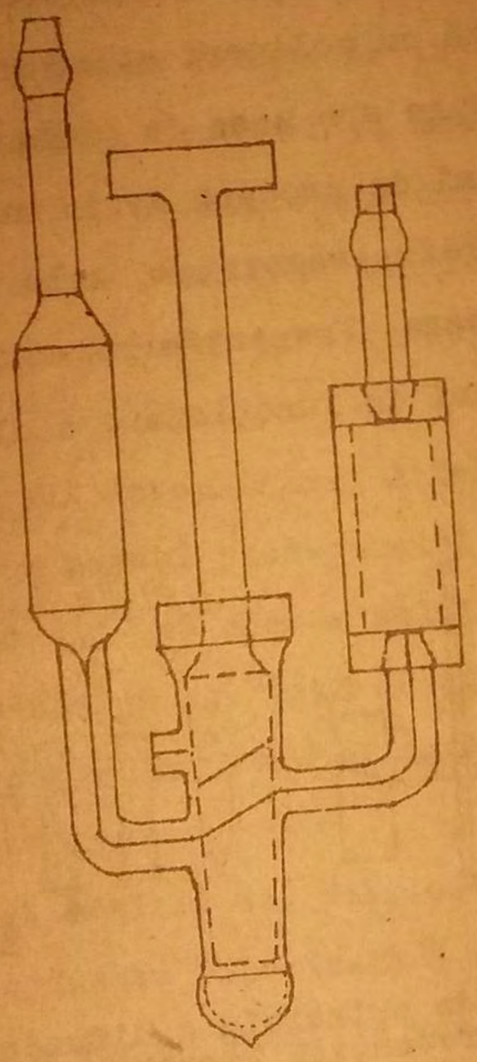


Fig.4.VI. Cuveta Tzvetkov

Celula de măsură Tzvetkov, prezentată în figura (4,VI), este construită în întregime din sticlă, avînd o formă paralelipipedică, cu pereţii de pe direcţia fascicolului de lumină bine şlefuiţi.

Această cuvetă se prinde într-un dispozitiv special împreună cu care se plasează într-un termostat ce permite menţinerea constantă a temperaturii în mod automat şi cu o precizie foarte bună.

3. DIFUZIOMETRUL TZVETKOV. Intre metodele optice de înregistrare a formei şi evoluţiei în timp a frontului de separare, metoda Phylpot-Svenson este cea mai răspîndită, dar fiind o metodă refractometrică are desavantajul unei sensibilităţi reduse, atunci cînd diferenţa între concentraţiile soluţiilor studiate este mică. Sensibilitatea schemelor refractometrice permite măsurarea sigură a coeficientului de difuzie în soluţii a căror concentraţie minimă este egală cu cîteva zecimi de procent (o,3 + o,5%).

Rezultatele obţinute lucrînd cu astfel de concentraţii sînt mulţumitoare doar cînd se lucrează cu polimeri avînd greutate moleculară mică, atunci cînd macromolecula are masa de ordinul 10^6, concentraţiile cu valoarea cîtorva zecimi de procent devin supărătoare.

In opoziţie cu metodele refractometrice, cele interferometrice au o sensibilitate categoric mai mare. Prezentăm pe scurt, în cele ce urmează, schema optică şi principiul de funcţionare a difuziometrului interferenţial Tzvetkov /7,8,9/.

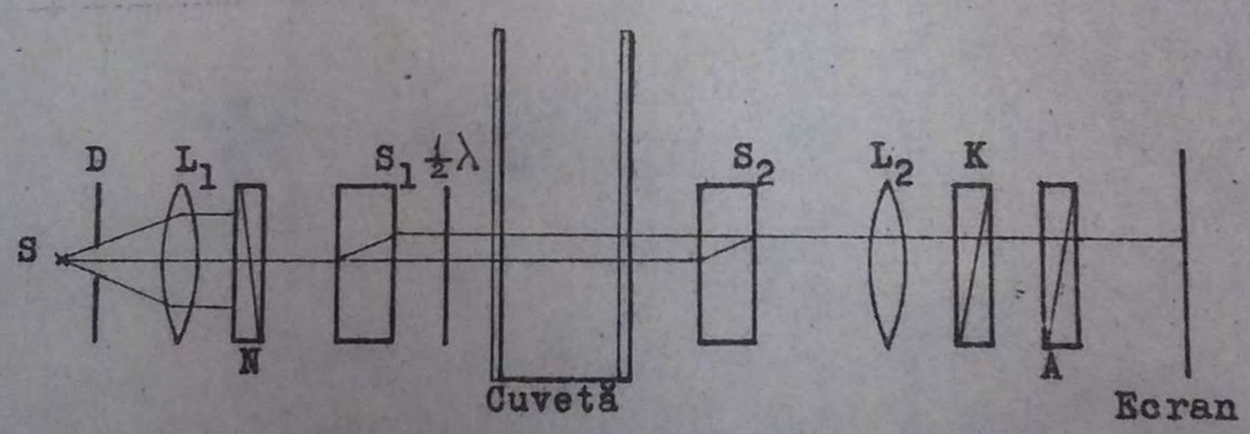


Fig.5.VI. Schema optică de principiu a difuziometrului interferenţial Tzvetkov.

Un fascicol de lumină monocromatică este transformat de lentila L_1 într-un fascicol de raze luminoase paralele care, la trecerea prin nicolul N sînt polarizate. Piesa următoare S_1 este o placă plan-paralelă din spat de Islanda sau din cuarţ cristalin. Această placă (S_1) divizează fiecare rază de lumină polarizată în două: raza ordinară şi raza extraordinară. Plăcuţa următoare - fiind o lamă semiundă ($\frac{\lambda}{2}$)

roteşte planul de polarizare a luminii cu 90°, după care fascicolul luminos traversează cuveta cu soluţia de studiat şi plăcuţa din spat de Islanda S_2 al cărei rol este de a reuni razele ordinară şi extraordinară într-o singură undă luminoasă. Compensatorul K (de tip Babinet) şi analizorul A_2 fac sistemul de franje interferenţiale observabil iar lentila L_2 proiectează acest sistem de franje pe un ecran de sticlă mată sau pe un film fotografic.

Principiul de funcţionare al difuziometrului. Dacă celula conţinînd soluţia de studiat lipseşte de la locul ei, pe ecranul de sticlă mată apare un sistem de franje de interferenţă verticale. Dacă celula cu soluţie se află la locul ei şi dacă razele-1 şi 2 traversează zone de soluţie cu indici de refracţie diferiţi, diferenţa de drum optic δ apărută între razele 1 şi 2 se manifestă prin deplasarea neuniformă a franjelor de interferenţă pe o direcţie paralelă cu limita de separare a soluţiilor.

In scopul determinării diferenţei de drum δ să admitem că într-o cuvetă cu pereţi plan-paraleli sînt plasate soluţiile de concentraţii C_1 şi C_2, că aceste soluţii se află în contact şi sînt despărţite la momentul t = o prin graniţa AB (pentru un caz ideal, graniţa de separare AB la momentul iniţial t = o este un plan în sens geometric).

Să mai admitem că, paralel cu frontul de separare AB se propagă razele luminoase polarizate 1 şi 2 distanţate de către plăcuţa S_1 la depărtarea a una de alta. In aceste condiţii, dacă λ este lungimea de undă a luminii monocromatice folosite iar h grosimea stratului de lichid traversat de razele luminoase, diferenţa de drum optic între razele 1 şi 2 va fi:

$$\delta = \frac{h}{\lambda}(n_1 - n_2) \qquad (29,VI)$$

ceea ce înseamnă că diferenţa de drum optic exprimată în lungimi de undă este chiar numărul de franje de interferenţă. În relaţia (29,VI), $n_1 - n_2$ este diferenţa între indicii de refracţie a două strate de soluţie separate între ele prin distanţa a.

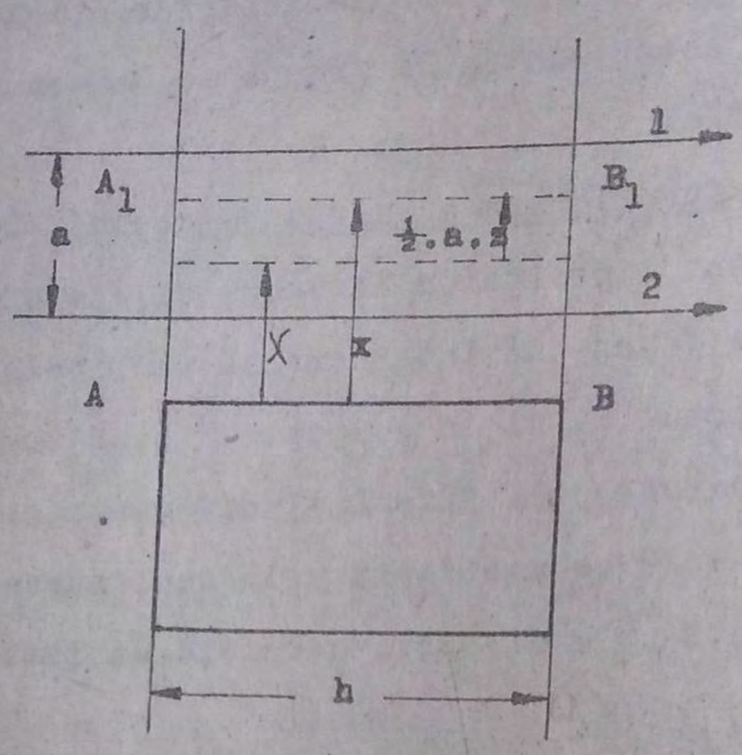


Fig.6.VI. Referitoare la calculul diferenţei Δ de drum

Dacă punem relaţia (24,VI) sub forma:

$$\frac{dn}{dx} = \frac{n - n_o}{\sqrt{4.\pi.DT}} \qquad (30,VI)$$

şi dacă introducem notaţia

$$\frac{1}{k} = 4Dt \qquad (31,VI)$$

obţinem:

$$\frac{dn}{dx} = \Delta n \cdot \sqrt{\frac{k}{\pi}}\, e^{-kx^2} \qquad (32,VI)$$

în care,

$\Delta n = n - n_o$ iar

x - este distanţa între poziţia iniţială a graniţei AB şi o poziţie ulterioară A_1B_1.

Atunci cînd diferenţa între indicii de refracţie n_1 şi n_2 este infinit mică, ecuaţia (29,VI) poate fi scrisă sub forma:

$$d\delta = \frac{h}{\lambda}\, dn \qquad (33,VI)$$

în care, substituind pe dn din (32,VI), rezultă:

$$d\delta = \Delta n \sqrt{\frac{k}{\pi}} \cdot \frac{h}{\lambda}\, e^{-kx^2}\, dx \qquad (34,VI)$$

Diferenţa totală de drum se obţine integrînd pe întreg spaţiul cuprins între razele luminoase 1 şi 2, adică

$$\delta = \int_{\chi - \frac{a}{2}}^{\chi + \frac{a}{2}} \Delta n \sqrt{\frac{k}{\pi}} \frac{h}{\lambda} \cdot e^{-kx^2} \cdot dx \qquad (35,VI)$$

Dacă între solvent şi soluţie este o diferenţă de concentraţie destul de mare, diferenţa $n - n_o = \Delta n$ va fi şi ea mare. In acest caz, eliminînd compensatorul K din schema instalaţiei optice, observăm pe ecranul de sticlă mată un sistem de franje de interferenţă orizontale paralele cu suprafaţa AB şi simetric aşezate faţă de aceasta. Dacă însă deosebirea între concentraţiile soluţiilor nu este suficient de mare, nici diferenţa $n - n_o = \Delta n$, nu va fi mare şi ca urmare, fără compensatorul K nu vom avea în cîmpul vizual decît o bandă neuniform luminată.

Plasarea compensatorului K din nou la locul lui în instalaţia optică, atrage după sine apariţia pe ecranul de sticlă mată a unui sistem de franje de interferenţă perpendiculare, de data aceasta, pe frontul de separare AB şi curbate pe direcţie orizontală în regiunea existenţei gradientului de concentraţie.

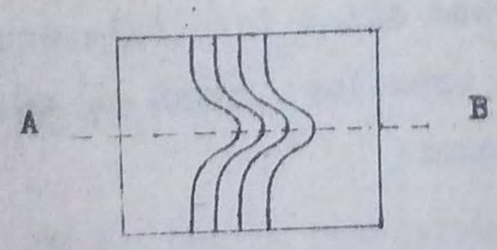


Fig.7.VI. Franje de interferenţă observate în regiunea frontului de separare a soluţiilor cînd diferenţa între concentraţii este mică şi compensatorul K figurează în schema optică a difuziometrului.

Din motivele arătate, dar și după cum am arată relația (35,VI), franjele de interferență vor avea forma unor curbe $\delta(\chi)$, ceea ce se va vedea și din cele ce urmează.

Dacă facem schimbarea de variabilă

$$y = \sqrt{k}.x, \qquad (36,VI)$$

integrala (35,VI) devine:

$$\delta = \Delta n \frac{h}{\lambda}\cdot\frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_{\sqrt{k}(\chi-\frac{a}{2})}^{\sqrt{k}(\chi+\frac{a}{2})} e^{-y^2}.\,dx \qquad (37,VI)$$

pe care o mai putem pune și sub forma:

$$\delta = \frac{1}{2}\cdot\Delta n\cdot\frac{h}{\lambda}\cdot\mathcal{J} \qquad (38,VI)$$

în care am notat:

$$\mathcal{J} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_{\sqrt{k}(\chi-\frac{a}{2})}^{\sqrt{k}(\chi+\frac{a}{2})} e^{-y^2}\,dy \qquad (39,VI)$$

Această integrală poate fi scrisă și sub forma:

$$\mathcal{J} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\cdot\int_{\sqrt{k}(\chi-\frac{a}{2})}^{0} e^{-y^2}.\,dy + \frac{2}{\sqrt{\pi}}\cdot\int_{0}^{\sqrt{k}(\chi+\frac{a}{2})} e^{-y^2}.\,dy \qquad (40,VI)$$

sau încă

$$\mathcal{J} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_{0}^{\sqrt{k}(\chi+\frac{a}{2})} e^{-y^2}.dy - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\cdot\int_{0}^{\sqrt{k}(\chi-\frac{a}{2})} e^{-y^2}.\,dy \qquad (41,VI)$$

Observînd că această integrală este chiar integrala Gauss (integrala probabilităților sau integrala erorilor) luată pe două intervale diferite, o putem transcrie sub forma:

$$\mathcal{J} = F\left[\sqrt{k}(x + \frac{a}{2}) - F\sqrt{k}(x - \frac{a}{2})\right] \qquad (42,VI)$$

Stiind că

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^{\infty} e^{-y^2} dy = 1$$

și cunoscînd din relațiile (31,VI) și (36,VI) că $y = \sqrt{k}.x$ iar $k = \frac{1}{4Dt}$, putem stabili cu destulă ușurință că în punctul $x = \pm \frac{a}{2}$ funcția $\mathcal{J}(x)$ suferă un salt de la valoarea 2 (cînd $t = o$) la valoarea o (cînd $t = \infty$). Dar, dacă la $t = o$, $\mathcal{J}(x) = 2$, înseamnă că relația (38,VI) poate fi scrisă sub forma:

$$\mathcal{S}_m^o = \Delta n \cdot \frac{h}{\lambda} \qquad (43,VI)$$

iar la alte momente de timp $t \neq o$

$$\mathcal{S} = \mathcal{S}_m^o \cdot \mathcal{J}(x) \qquad (44,VI)$$

Cu alte cuvinte, funcția $\mathcal{S}(x)$ care diferă de $\mathcal{J}(x)$ printr-o constantă, are la $t = o$ forma unui dreptunghi cu baza a și cu înălțimea $\mathcal{S}_m^o$. Pentru a o reprezenta grafic mai ușor, scriem pe (44,VI) sub forma:

$$\mathcal{S}(x) = \mathcal{S}_m^o \cdot f(\frac{x}{a}) \qquad (45,VI)$$

sau, și mai simplu:

$$\frac{\mathcal{S}}{\mathcal{S}^o} = f(\frac{x}{a}) \qquad (46,VI)$$

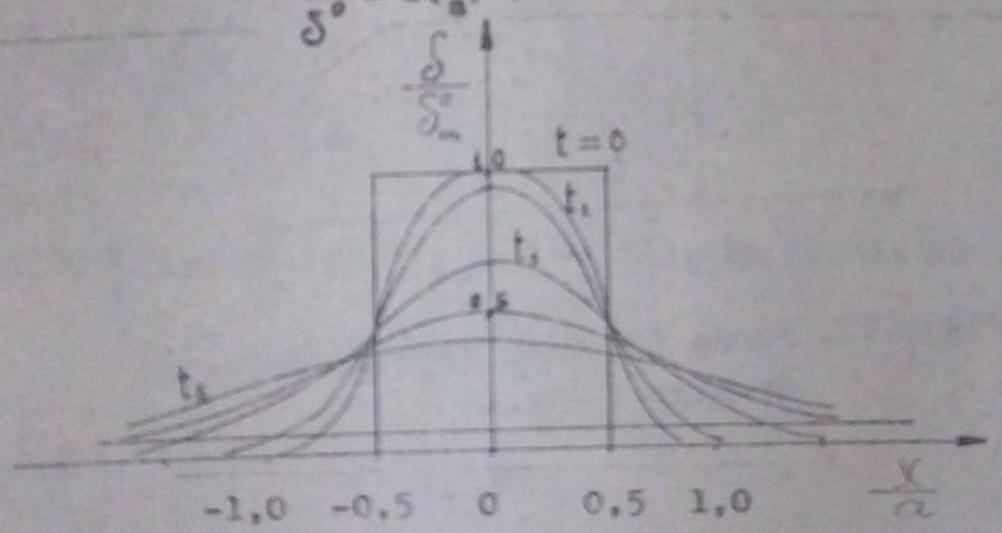


Fig.8,VI. Forma franjelor de interferență la diferite momente de timp.

Revenind asupra relaţiei (42,VI), observăm că la momentul de timp, t, dacă facem pe $\chi = o$, putem scrie:

$$\mathcal{Y} = F(\frac{a}{a}\cdot\sqrt{k}) \qquad (47,VI)$$

formă pe care, dacă o introducem în (44,VI), găsim:

$$\frac{\delta}{\delta_m^o} = F(\frac{a\cdot\sqrt{k}}{2}) \qquad (48,VI)$$

relaţie cu ajutorul căreia, dacă δ_m^o ar putea fi măsurat pe fotogramă, s-ar putea calcula coeficientul de difuzie D. Apare, în acest punct, un impediment de ordin experimental, anume acela că δ_m^o, care reprezintă maximul funcţiei $\frac{dC}{d\chi}$ în momentul t = o, nu poate fi măsurat direct, de aceea trebuie căutată o altă cale de rezolvare a problemei.

In scopul urmărit, ne pleacă de la observaţia că forma franjei de interferenţă, care este dată de funcţia

$$\frac{\delta}{\delta_m^o} = f(\frac{\chi}{a}) \qquad (49,VI)$$

se modifică odată cu trecerea timpului, reflectînd nemijlocit mersul procesului de difuzie a substanţei dizolvate. Astfel, dacă în momentul t = o curba în discuţie are forma: (v.fig.9,VI)

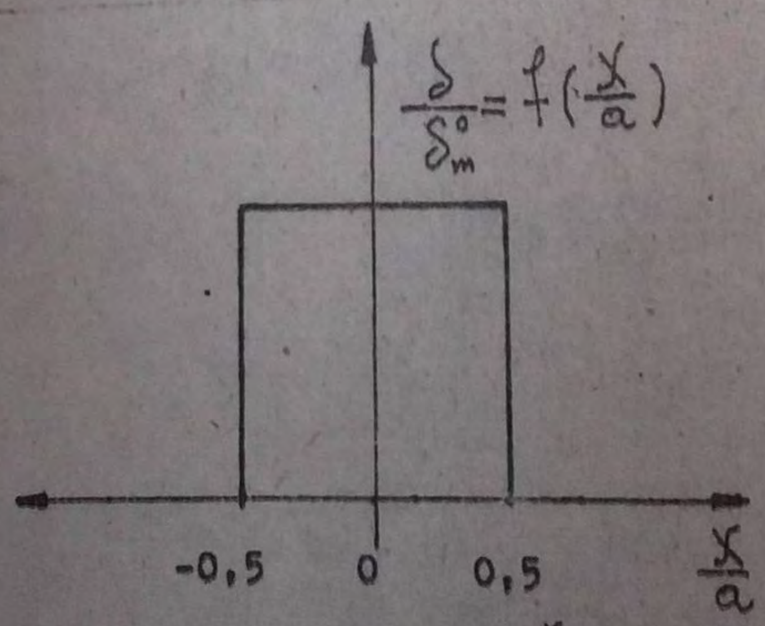


Fig.9.VI. Forma funcţiei $f(\frac{\chi}{a})$ la momentul de timp t = o.

la un moment oarecare t, aceeaşi curbă poate avea format (v.fig.1o,VI).

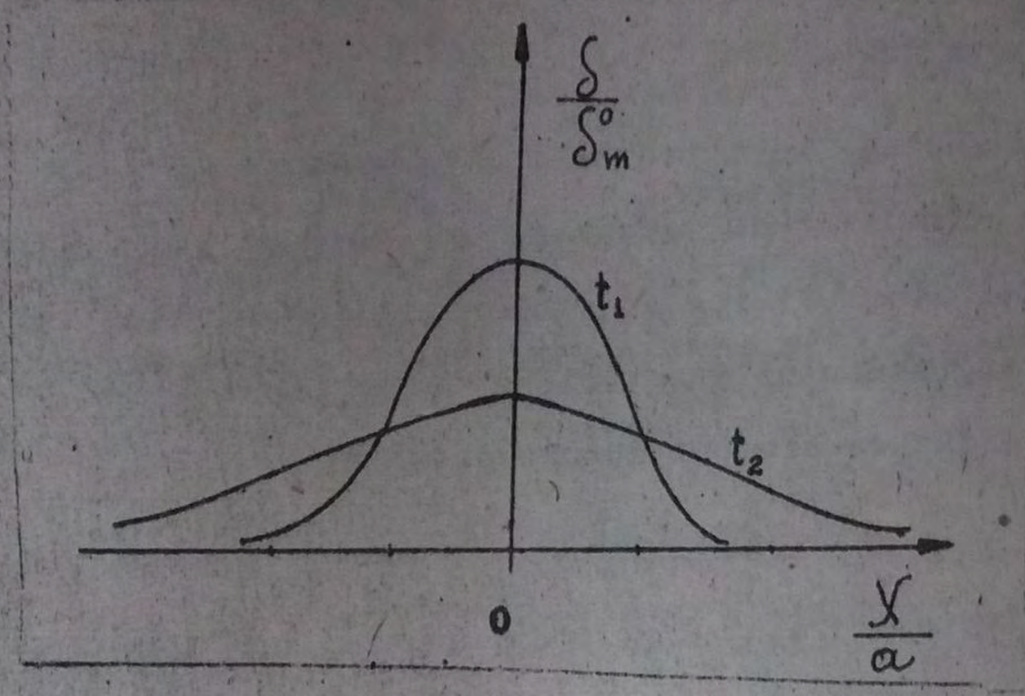


Fig.1o.VI. Forma funcţiei $f(\frac{x}{a})$ la momentele de timp $t_1 \neq o$ şi $t_2 \neq o$, $t_1 \quad t_2$.

După un timp suficient de lung, socotit din momentul începutului procesului de difuzie, curbele din figurile (9,VI) şi (1o,VI) devin curbe gaussiene, mărimea ariei S limitate de ele ne mai depinzînd de timp. In condiţii ca acestea, se poate scrie

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) \cdot dx = S \qquad (5o,VI)$$

Cum suprafaţa delimitată de aceste curbe rămîne constantă în timp, dacă polimerul este m o n o d i s p e r s, înseamnă că avem

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) dx = \delta_m^o \cdot a \qquad (51,VI)$$

ceea ce înseamnă că

$$\delta_m^o = \frac{S}{a} \qquad (52,VI)$$

Introducînd pe (52,VI) în (48,VI), în final, se obţine:

$$F(\frac{a \cdot \sqrt{k}}{2}) = \frac{a}{S} \delta_m \qquad (53,VI)$$

relaţie în care,

a - este birefringenţa dată de plăcuţele S_1 sau S_2,

S - aria de sub curbă,

δ_m - ordonata maximă, la momentul $t \neq o$, $t > o$,

Aşadar, măsurînd direct pe fotogramă S şi δ_m putem cunoaşte valoarea funcţiei $F(\frac{a.\sqrt{k}}{2})$ iar cu ajutorul acestei valori şi a tabelelor, găsim valoarea argumentului funcţiei în discuţie.

Fie α valoarea acestui argument, adică

$$\alpha = \frac{a\sqrt{k}}{2} \qquad (54,VI)$$

de unde, prin cîteva operaţii simple de calcul, obţinem:

$$4(\frac{\alpha}{a})^2 = k \qquad (55,VI)$$

Cunoscînd, în sfîrşit, pe k şi ţinînd totodată seama de (31,VI) putem face reprezentarea

$$\frac{1}{k} = f(t) \qquad (56,VI)$$

care, fiind o dreaptă, ne permite calcularea coeficientului de difuzie D.

4. COEFICIENTUL DE DIFUZIE CA FUNCTIE DE CONCENTRATIE.

Insemnătatea coeficientului de difuzie D constă în aceea că serveşte la determinarea greutăţii moleculare, şi, în general, poate caracteriza proprietăţile macromoleculei individuale în cazul soluţiilor foarte diluate în care macromolecula se comportă ca unitate cinetică de sine stătătoare. Dacă ţinem seama de interacţiunea între macromolecule, trebuie să ne gîndim şi la faptul că soluţiile polimere sînt neideale, neidealitatea manifestîndu-se prin aceea că D este funcţie de concentraţie. Aceasta înseamnă că la soluţiile macromoleculare putem aplica formula lui Einstein (23,VI) numai în mod limitat, pentru că soluţiile de acest fel, nefiind ideale, nu li-se poate aplica legea lui Van t' Hoff (22,VI).

Admiţînd că forţa motrice a fenomenului de difuzie este - în direcţia x - gradientul de potenţial chimic condiţionat de diferenţa de concentraţie (v.rel.15.VI) şi că pentru soluţiile polimere chiar dialuate, presiunea osmotică redusă $\frac{\pi}{C}$ este descrisă de o lege mai complicată decît legea lui Van t' Hoff, (v.rel.14,VI), trebuie să admitem că şi D va fi descris de o formulă mai complicată. In acest sens, dacă ţinem seama de (21,VI) şi de (14,VI), putem scrie:

$$D = \frac{kT}{f(C)} \cdot (1 + 2 A_2 M.C + 3 A_3 M C^2 + \dots) \qquad (75,VI)$$

Aşadar, din consideraţii pur macroscopice, am ajuns la concluzia că D nu este constant ci depinde de concentraţie din pricina neidealităţii soluţiilor polimere. Evident, pentru soluţii macromoleculare infinit diluate, relaţia (57,VI) devine:

$$D = \frac{kT}{f_o} \qquad (58,VI)$$

Pentru soluţii polimere diluate, la numărătorul fracţiei din (57,VI) figurează seria de virial $1 + 2 A_2 M.C + \dots$, care ne arată că D este funcţie de concentraţie din considerente de ordin termodinamic. La numitor avem coeficientul de frecare f(C) care ne arată că D depinde de concentraţie din considerente de ordin hidrodinamic. Factorul termodinamic nu se compensează pe deplin cu cel hidrodinamic şi, din raportul acestor factori, rezultă o dependenţă de concentraţie destul de complicată pentru D.

Dacă în primă aproximaţie admitem că, pentru concentraţii mici, putem scrie:

$$f(C) = f_o(1 + K_s C) \qquad (59,VI)$$

în care, K_s - este o constantă pentru un sistem polimer-solvent dat, relaţia (57,VI) devine:

$$D = \frac{kT}{f_o} \cdot \frac{1 + 2A_2MC}{1 + K_s C} \qquad (6o,VI)$$

sau, ţinînd seama de (58,VI),

$$D = D_o \frac{1 + 2A_2MC}{1 + K_sC} \qquad (61,VI)$$

Intrucît pentru concentraţii suficient de mici avem

$$\frac{1}{1 + K_sC} \cong 1 - K_sC \qquad (62,VI)$$

putem scrie, în final,

$$D = D_o \cdot (1 + K_DC) \qquad (63,VI)$$

unde am notat

$$K_D = 2A_2M - K_s \qquad (64,VI)$$

După cum rezultă din formulele (63,VI) şi (64,VI), dependenţa de concentraţie a lui D poate fi diferită atît ca mărime cît şi ca semn, după cum K_D este pozitiv sau negativ, experienţa confirmînd acest fapt.

Asupra dependenţei de concentraţie a lui D s-au pronunţat atît autorii care au lucrat cu metode refractometrice /14,16,17/ cît şi cei care au lucrat cu metode interferometrice /7,9,18,19/. Primii, /14,16/, susţin că D este funcţie liniară de concentraţie, ceilalţi susţin că dependenţa liniară de concentraţie nu explică pe D decît în cazuri particulare sau pe intervale înguste, de concentraţii cînd soluţiile polimere sînt mult diluate /7,9/.

Adevărul este că, cei care au folosit optica refractometrică de înregistrare n-au putut lucra decît cu soluţii de concentraţie relativ mare, în asemenea condiţii datele experimentale permiţînd doar determinarea coeficientului de difuzie integral, adică

$$\bar{D}_w = \frac{1}{C_1 - C_2} \cdot \int_{C_1}^{C_2} D(C) \cdot dC \qquad (65,VI)$$

ceea ce înseamnă un coeficient de difuzie depinzînd de concentraţie

$$D_w = f(C_1, C_2) \qquad (66,VI)$$

De regulă însă, interesează nu coeficientul de difuzie integral care este funcţie de concentraţie, ci coeficientul de difuzie diferenţial care nu depinde de concentraţie. Există două căi de rezolvare a acestui probleme. O cale ar consta în a măsura pe D ca funcţie de concentraţie şi a face apoi extrapolarea către concentraţia nulă. O asemenea cale de abordare a problemei duce în mod sigur la un consum mare de timp. O a doua cale ar consta în a se lucra de la bun început cu soluţii de concentraţie atît de mică, încît coeficientul de difuzie obţinut să nu depindă de concentraţie. In acest sens, metoda interferometrică, propusă de Tzvetkov /7/, putînd lucra cu soluţii de concentraţie extrem de mică, permite obţinerea dintr-un singur experiment a unui coeficient de difuzie diferenţial, nedepinzînd de concentraţie.

Potrivit lucrărilor lui Tzvetkov şi ale colaboratorilor săi /8,9/, funcţia care exprimă dependenţa de concentraţie a coeficientului de difuzie D are, în cazul general, un grafic de forma celui prezentat în figura (11,VI).

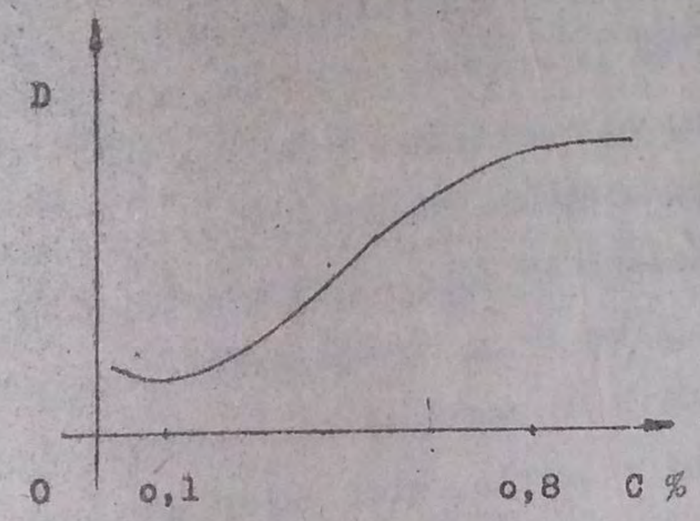


Fig.11.VI. Dependenţa de concentraţie a coeficientului de difuzie D /9/.

După cum ne putem da seama, ecuaţia (63,VI) nu poate explica în întregime o curbă ca cea din figura (11,VI). Porţiunea de curbă din regiunea concentraţiilor mici (sub o,1%) a fost descoperită experimen-

tal /8,9/, ea nerezultînd din ecuaţia (63,VI). In afară de aceasta, formula citată anterior nu explică dependenţa de concentraţie a lui D nici în regiunea concentraţiilor mari.

In scopul punerii de acord a ecuaţiei (63,VI) cu datele experimentale în domeniul concentraţiilor mari, Flory /2o/ a propus folosirea termenului pătratic în dezvoltarea de la numitorul relaţiei (61,VI), dar rezultatul obţinut nu a fost satisfăcător.

Dependenţa de concentraţie a coeficientului de difuzie în sensul figurii (11,VI) este explicată în lucrarea /9/ simplu şi convingător după cum urmează:

In domeniul concentraţiilor mici (pînă la o,1%) interacţiunea între macromoleculele aflate în soluţie este foarte slabă, acestea comportîndu-se ca unităţi cinetice de sine stătătoare, urmarea acestui fapt fiind aceea că D nu depinde de concentraţie.

In domeniul concentraţiilor moderate (pe fig.11,VI; o,1 ÷ o,8%) mersul curbei este în conformitate cu ecuaţia (63,VI), ceea ce înseamnă că pentru acest domeniu de concentraţii teoria este în acord cu experienţa.

In domeniul concentraţiilor mari, (C o,8%, v.fig.11,VI) factorul termodinamic de la numărătorul fracţiei din (61,VI) pare a se compensa cu factorul hidrodinamic de la numitorul aceleiaşi fracţii, în felul acesta explicîndu-se tendinţa spre saturaţie a curbei şi, odată cu aceasta, independenţa de concentraţie a lui D şi în domeniul concentraţiilor mai mari. Literatura de specialitate apreciază că dependenţa de concentraţie a lui D în regiunea concentraţiilor mari nu este pe deplin explicată nici teoretic, nici experimental, în acest sens fiind încă necesare eforturi.

BIBLIOGRAFIE

1. P.Brown, Phil.Mag., 4, 161, 1828; 6, 161,(1829).
2. O.Wiener, Ann.der Physik, 2, 118,(1863).
3. A.Fick, Ann.der Physik.Chemie, 94, 59,(1855).
4. O.Wiener, Ann.der Physik, 49, 1o5,(1893).
5. A.Einstein, Ann.der Physik, 17, 549,(1905) Ann.der Physik, 19,289,
6. (1906).
6. S.Classon, Nature, 158, 834,(1946).
7. V.N.Tzvetkov, J.E.T.F., 21, 7o1,(1951).
8. V.N.Tzvetkov, S.I.Klein, J.T.F., 28, 1o19,(1958).
9. V.N.Tzvetkov, V.E.Eskin, S.Ia.Frenkel, "Struktura macromolecoul v rastvorah", Natura, Moskva,(1964).
1o. O.Lamm, Nova acta Regial Soc.Scient, Upsala, Ser.4,1o,6,(1937).
11. J.Phylpot, Nature, 141, 238,(1938).
12. H.Svenson, Kolloid Z., 87, 181,(1939).
13. W.Jost, "Diffuzion in solids, liquids and gazes", Academic Press Inc. New York,(1952).
14. L.J.Gosting, Adv.in Protein Chem., 11, 429,(1956).
15. J.Phylpot, G.H.Cook, Research. London, 1, 234,(1948).
16. Ch.Tanford, "Physical Chemistry of Macromolecules", Russian edition Moscow,(1965).
17. M.L.Wagner, H.A.Sheraga, Journ.Phys.Chem., 6o, 1o66,(1956).
18. M.Jacob, L.Freund. M.Daune, Journ.Chim.Phys., 58, 521,(1961).
19. R.Varoqui, M.Jacob, L.Freund, M.Daune, J.Chim.Phys., 59, 161,(1962).
2o. P.J.Flory, L.Mandelkern, Journ.Chem.Phys., 19, 984,(1951).
21. G.Champetier, Chimie macromoléculaire, Vol.2, Paris,(1972).

CAPITOLUL VII

BIREFRINGENTA IN CURENT LAMINAR

După cum se ştie, în mediile transparente izotrope, lumina se propagă cu aceiaşi viteză în toate direcţiile. Cînd raza de lumină întîlneşte un mediu transparent anizotrop, ea se descompune în două raze, avînd în mediul respectiv viteze de propagare diferite. Acest fenomen, cunoscut sub numele de b i r e f r i n g e n ţ ă sau d u b l ă r e f r a c ţ i e, este caracteristic unui mare număr de solide cristaline transparente. In lichidele pure, ca şi în soluţiile conţinînd molecule anizotrope, urmare a existenţei mişcării termice dezordonate, fenomenul de birefringenţă nu apare. Cînd însă, printr-un procedeu oarecare, axele moleculelor anizotrope sînt orientate cu prepondenrenţă după o anumită direcţie, fenomenul în discuţie apare şi poate fi observat. Intre modalităţile prin care moleculele aflate în soluţie pot fi orientate, se cuprind cîmpurile electirce, magnetice sau hidrodinamice. Această din urmă modalitate, bazată pe acţiunea unui cîmp de forţe mecanice este cunoscută sub denumirea de e f e c t M a x w e l-l /1/.

Birefringenţa în curent laminar, pusă în evidenţă de Maxwell în 1873 /2/, a făcut de-a lungul anilor obiectul multor studii şi cercetări. Astfel, Freundlich /3,4/ a atras atenţia că acest fenomen este legat de forma geometrică a particulelor coloidale aflate în suspensie într-un lichid micromolecular. Primele cercetări experimentale însă, efectuate pe soluţii macromoleculare au fost publicate abia în 1930 de_către Murlat, Edsal şi Singer /5,6,7/.

Prin 1935 era clar că birefringenţa în curent laminar poate servi ca metodă de studiu a formei şi dimensiunilor macromoleculelor aflate în soluţie. Ca urmare a folosirii acestei metode de cercetare

pe scară tot mai întinsă, teoria ca şi tehnica experimentală respectivă s-au perfecţionat astfel încît astăzi birefringenţa în curent laminar este o metodă de bază ce dă informaţii sigure despre parametrii caracterizînd edificiul macromolecular.

1. TEHNICA EXPERIMENTALA PRIVIND BIREFRINGENTA IN CURENT LAMINAR. Aparatura de observare şi măsurare a birefringenţei în curent laminar constă dintr-o parte mecanică cu ajutorul căreia se obţine curentul laminar şi dintr-o parte optică ce permite evidenţierea birefringenţei apărute ca urmare a gradientului de viteză creat.

a) Partea mecanică. Această parte a instalaţiilor destinate măsurării birefringenţei în curent laminar, se compune dintr-un sistem de doi cilindri coaxali - unul fix şi altul mobil - între cilindri existînd un interstiţiu în care se pune lichidul de studiat (v.fig.1,VII).

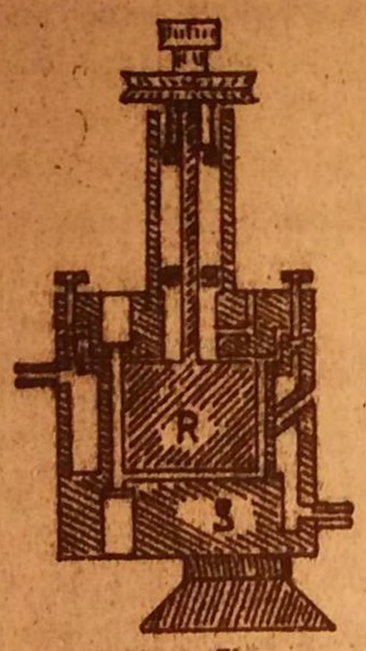


Fig.1.VII. Aparat cu rotor interior pentru studiul birefringenţei în curent laminar /8/.

Dacă cilindrul interior este mobil (rotor) şi cel exterior - fix (stator), valoarea gradientului vitezei la distanţa R măsurată de la axa de rotaţie a cilindrului interior este dată de expresia:

$$G = \frac{2.\pi.\gamma R_1^2}{R_2^2 - R_1^2} \cdot \left[1 + \left(\frac{R_2}{R}\right)^2\right] \qquad (1,VII)$$

unde,

R_1 - este raza cilindrului interior,

R_2 - raza cilindrului exterior,

$g = \frac{dU}{dR}$ - valoarea gradientului vitezei în punctul R,

γ - numărul de rotaţii făcute de rotor într-o secundă.

Efectul Maxwell fiind nenul doar în curent laminar, experimental este interesant ca laminaritatea curentului să se păstreze pînă la turaţii cît mai ridicate.

In cazul aparatelor la care cilindrul interior se roteşte, valoarea maximă "g_{max}" a gradientului vitezei pentru care curentul de lichid mai este laminar, se dă prin relaţia:

$$g_{max} = \frac{\pi^2}{\sqrt{A}} \cdot \frac{\eta}{\rho} \cdot \frac{\sqrt{R}}{(\Delta R)} \qquad (2,VII)$$

unde,

ρ şi η - sînt densitatea şi respectiv vîscozitatea lichidului studiat,

A - este o constantă care, pentru aparatele de construcţie obişnuită, are valoarea o,o571 /9/,

$R = R_2 - R_1$ - este spaţiul gol dintre cilindri (interstiţiu).

In aparatele cu rotor exterior /1o,11/, turbulenţa apărînd la turaţii sensibil mai ridicate decît la aparatele cu rotor interior, laminaritatea curentului se păstrează pe un interval mai larg de viteze, de aceea acest tip de aparat este experimental mai convenabil. Gradientul vitezei, pentru aparatele cu rotor exterior, este dat de relaţia:

$$G = \frac{4.\pi.\gamma}{R^2} \cdot \frac{R_1^2 R_2^2}{(R_2^2 - R_1^2)} \qquad (3,VII)$$

In cazul general, gradientul vitezei nu este constant de-a lungul unei direcţii radiale din spaţiul inelar dintre cei doi cilindri ci adesea prezintă variaţii parabolice. Totuşi, dacă spaţiul respectiv este foarte îngust (ΔR = mic în comparaţie cu R_1 şi R_2), relaţiile (1,VII) şi (3,VII) pot fi comprimate într-o singură formă:

$$g = \pi . v . \frac{R_2 + R_1}{R_2 - R_1} \qquad (4,VII)$$

iar dacă se notează

$\frac{1}{2}(R_2 + R_1) = R$ (raza medie),

$R_2 - R_1 = \Delta R$ (interstiţiu),

$2 . \pi . v = \omega$ (viteza unghiulară),

se obţine:

$$g = \omega . \frac{R}{\Delta R} \qquad (5,VII)$$

o relaţie simplă cu ajutorul căreia se poate calcula uşor gradientul vitezei.

Aparatele turnante pe care anterior le-am numit "cu rotor interior" sau "cu rotor exterior", între calităţile reliefate având şi unele neajunsuri, notăm existenţa unui aparat universal /9,12 + 16/, care poate fi utilizat, în funcţie de cerinţe, atît ca aparat cu rotor interior, cît şi ca aparat cu rotor exterior. Schema unui astfel de aparat, numit încă şi d i n a m o p t i m e t r u u n i v e r s a l, este prezentată în figura (2,VII).

b) <u>Partea optică</u>. Dacă pentru crearea efectului dinamooptic (birefringenţa în curent laminar) sînt întrebuinţate aparatele cu corp turnant, pentru observarea acestui efect sînt utilizate scheme optice vizuale sau cu amplificator fotoelectric /9,10,14,15,17/. Pentru observarea efectelor dinamooptice slabe, ca în cazul soluţiilor polimere

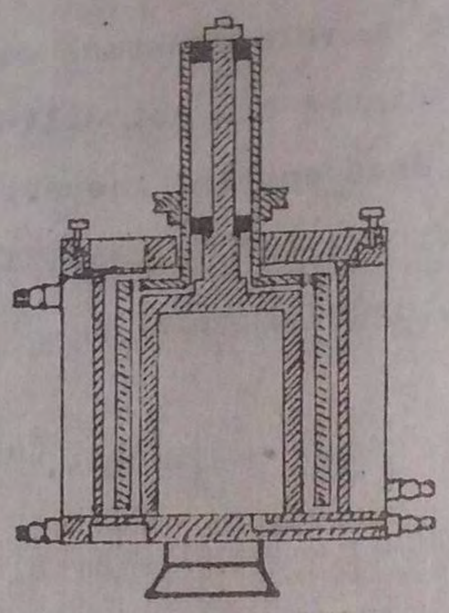


Fig.2.VII. Schema principială a dinamoptimetrului universal.

diluate, poate fi folosită cu succes o schemă optică vizuală de tipul celei prezentate în figura (3,VII), /10,12,13/.

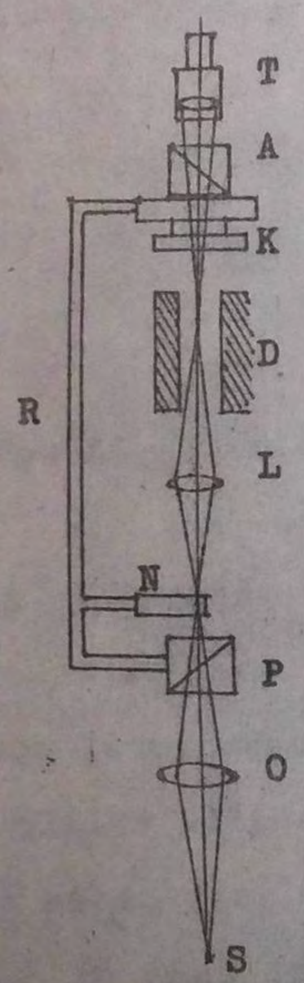


Fig.3.VII. Instalaţie optică vizuală pentru observarea şi măsurarea efectului de birefringenţă în curent laminar într-o prezentare schematică.

Pe schema optică de care ne ocupăm, S este o sursă luminoasă punctuală a cărei imagine este proiectată cu ajutorul obiectivului O pe plăcuţa semiumbră N. Mai departe, lentila subţire şi de mică apertură L preia imaginile suprapuse ale sursei luminoase şi plăcuţei semiumbră şi le proiectează în aparatul turnant D unde ia naştere efectul dinamooptic. Observarea se face cu ajutorul unei lupe telescopice T plasate imediat după analizorul A a cărui axă optică face un unghi drept cu axa optică a polarizorului P.

Determinarea diferenţei de fază δ, introdusă de stratul de soluţie cu grosimea h, se face rotind compensatorul K /18,19/ în aşa fel încît cele două jumătăţi ale cîmpului vizual să fie egal luminate. Intr-un asemenea, caz, are loc egalitatea:

$$\delta = (\sin 2\alpha - \sin 2\alpha_o) \cdot \sin \delta_o \qquad (6,VII)$$

unde,

α_o şi α - sînt unghiuri azimutale care determină poziţia compensatorului K cînd rotorul dinamoptimetrului este în repaus $(\frac{dU}{dR} = o)$ şi, respectiv, cînd acest rotor este în mişcare $(\frac{dU}{dR} \neq o)$,

δ_o - este diferenţa de fază introdusă de compensatorul K.

Avînd stabilită diferenţa de fază δ, birefringenţa Δn, apărută în curentul laminar, se calculează folosind relaţia:

$$\Delta n = \frac{\lambda}{n} \cdot \delta \qquad (7,VII)$$

în care,

λ - este lungimea de undă a luminii utilizate,

h - fiind grosimea stratului de soluţie din aparatul turnant (dinamoptimetru).

Cînd stratul de soluţie are grosimea de $\sim$ lo cm, o instalaţie optică de genul celei prezentate în figura (3,VII), permite determinarea unei birefringenţe $\Delta n \simeq lo^{-9}$ şi a unor unghiuri de orientare cu precizie de o,5 grade cînd $\Delta n \simeq lo^{-8}$ /9/.

2. <u>UNGHIUL DE EXTINCTIE SI CONSTANTA DE DIFUZIE ROTATIONALA</u>

a) <u>Unghiul de extincţie</u>. După cum s-a arătat, ansamblul experimental format din aparatul cu corp turnant şi din lichidul de studiat aflat în el, se plasează între un polarizor şi un analizor cu axele optice perpendiculare, observaţia făcîndu-se în spaţiul inelar intercilindric după o direcţie paralelă cu axa sistemului. Dacă nici unul

dintre cilindri nu se roteşze, adică dacă lichidul de studiat este în repaus, lupa telescopică T ne arată un cîmp vizual uniform luminat, la luminozitate minimă. Aceasta este o dovadă a faptului oă lichidul de cercetat, din spaţiul intercilindric, are proprietăţile unui corp optic-izotrop. Dacă unul dintre cilindri este pus în mişcare de rotaţie uniformă, aceeaşi lupă telescopică T ne permite să observăm un cîmp vizual cu două jumătăţi neegal luminate, acesta fiind semnul că lichidul studiat, aflat acum în mişcare, a devenit optic-izotrop. Rotind apoi, cu ajutorul mînerului R întreg sistemul optic în jurul discului gradat B_1, se poate găsi o nouă poziţie pentru care cele două jumătăţi devin egal luminate. Acest lucru înseamnă că axa optică a lichidului anizotrop pe care îl studiem, coincide cu axa optică a polarizorului sau analizorului. Fie α_1 unghiul citit în acest caz pe discul gradat B_1. Schimbînd sensul de rotaţie al aparatului, egala iluminare a celor două jumătăţi ale cîmpului vizual se va obţine pentru un alt unghi α_2 citit pe discul gradat B_1. Unghiul de extincţie φ se va obţine făcînd semidiferenţa unghiurilor α_1 şi α_2 citite pe discul B_1, adică:

$$\varphi = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{2} \qquad (8,VII)$$

La nivel molecular, zonele de minimă intensitate luminoasă, în număr de patru, se explică în modul următor. Să admitem că fenomenul de birefringenţă ce apare în curent laminar se datoreşte în exclusivitate particulelor nesferice care se află în lichidul de studiat. Dacă gradientul de viteză este nul, mişcarea termică totalmente dezordonată, face ca lichidul aflat în spaţiul dintre cilindri să fie optic-izotrp. Dimpotrivă, dacă gradientul vitezei este nenul, lichidul de studiat aflîndu-se în curgere laminară, axele geometrice ale particulelor nesferice ocupă o poziţie medie de echilibru între forţele hidrodinamice care tind să le orienteze total şi agitaţia termică ce tinde să le dezorienteze. In modul arătat, axa geometrică a particulei nesferice

care se află în curent laminar se stabileşte sub un unghi φ în raport cu direcţia după care se mişcă. Acesta este u n g h i u l d e o r i e n t a r e sau de e x t i n c ţ i e (v.fig.4,VII).

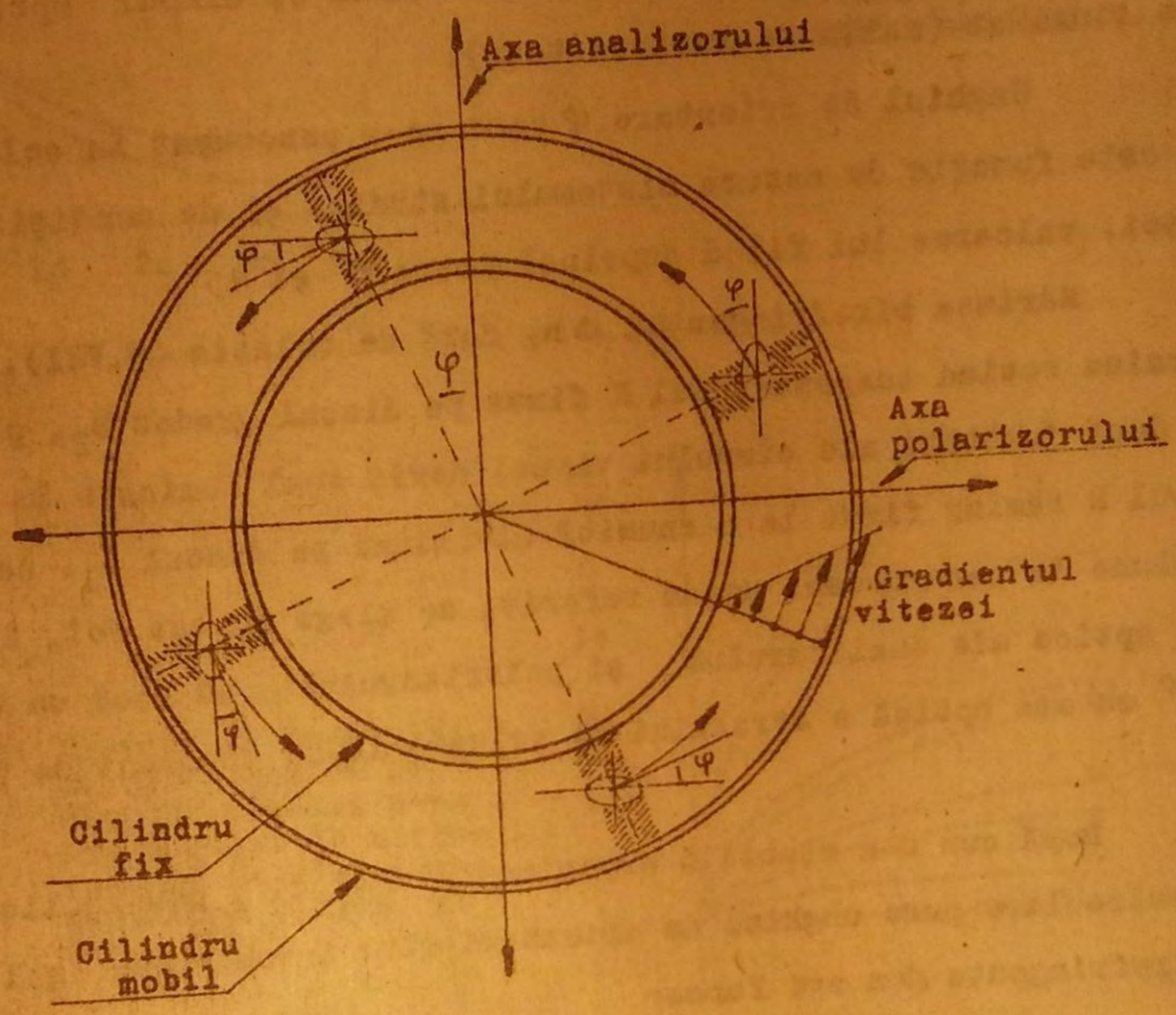


Fig.4,VII. Unghiul de orientare φ este unghiul dintre axa geometrică a particulei nesferice şi linia curentului laminar în care această particulă se află /2o,21/.

Există, după cum uşor se poate înţelege dacă este privită figura 4,VII, patru zone în care axele de anizotropie optică (în general aceste axe coincid cu axele geometrice) ale particulelor nesimetrice aflate în lichidul de studiat sînt paralele fie cu axa polarizatorului fie cu axa analizatorului. Lumina transmisă de stratul de soluţie anizotrop, fiind polarizată liniar, este în mod normal oprită în aceste zone şi cîmpul vizual apare întunecat (minim de luminozitate). Pentru restul cîmpului optic vizual, axele particulelor nesferice din lichidul

de studiat fac cu axa analizorului , de exemplu, un unghi cu valoare cuprinsă între 0° şi 90°, iar lumina transmisă de stratul de lichid este, de data aceasta, polarizată eliptic. In acest caz, evident, analizorul nu poate opri complet această lumină şi cîmpul optic vizual apare iluminat (maxim de luminozitate).

Unghiul de orientare φ care ne-a preocupat în cele de mai sus, este funcţie de natura sistemului studiat şi de condiţiile experienţei, valoarea lui fiind cuprinsă între 0° şi 45°.

Mărimea birefringenţei Δn, dată de relaţia (7,VII), se poate determina rotind compensatorul K fixat pe discul gradat B_2, pînă cînd cele două jumătăţi ale cîmpului vizual devin egal luminate în timp ce mînerul R rămîne fixat la o anumită diviziune pe discul B_1. Această diviziune la care tocmai ne-am referit, se alege în aşa fel, încît axele optice ale analizorului şi polarizorului să facă un unghi de 45° cu axa optică a stratului de soluţie la un gradient de viteză dat.

După cum s-a stabilit experimental /22,23/, pentru lichidele micromoleculare pure unghiul de orientare este întotdeauna egal cu 45° iar birefringenţa Δn are forma:

$$\Delta n = E_x g \qquad (9,VII)$$

unde,

g - este gradientul vitezei,

E_x - constanta dinamooptică.

Cînd sistemul de studiat conţine particule rigide cu formă nesferică sau cînd este vorba de soluţii ale compuşilor macromoleculari înalţi, unghiul de orientare φ - la valori mici ale gradientului de viteză - este apropiat de 45°, dar scade constant odată cu creşterea gradientului g al vitezei aşa cum se poate observa pe graficele din figurile (5,VII) şi (6,VII).

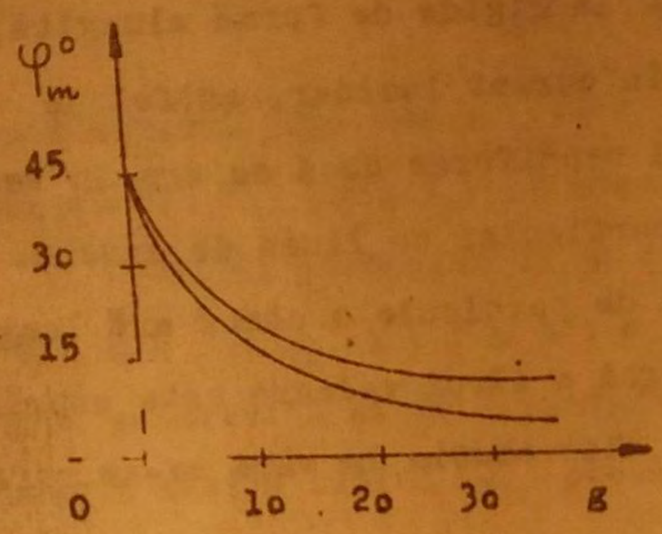
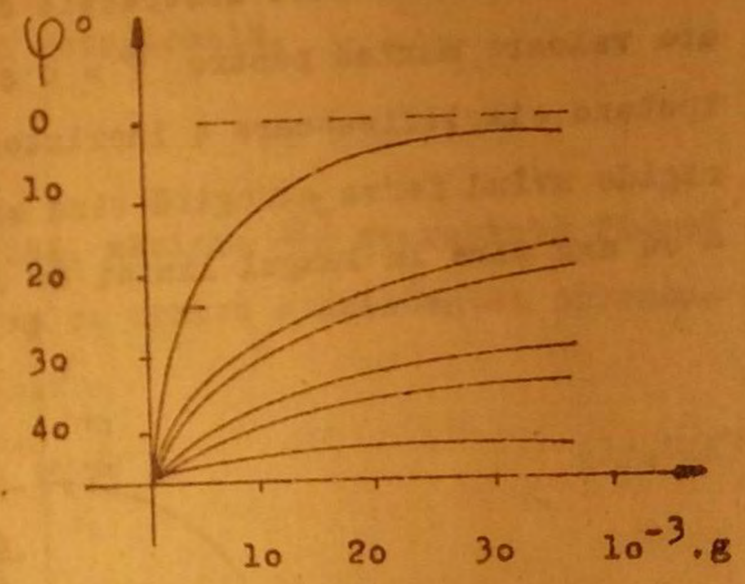


Fig.5.VII. Dependența unghiului de orientare de gradientul vitezei pentru particule rigide nesferice.



Fig,6.VII. Dependența unghiului de orientare de gradientul vitezei pentru soluții de nitrocelulază în ciclohexanonă după Singer și Gross /24/.

Oricare ar fi însă natura particulelor aflate în curent laminar, unghiul de extincție depinde doar de doi factori:

- factorul geometric - legat de forma particulelor și
- factorul mecanic - legat de mărimea g a gradientului vitezei.

b) <u>Constanta de difuzie rotațională</u>. Din cele de mai sus rezultă că, atunci cînd se află în curent laminar, particulele sau moleculele de formă nesferică sînt supuse, pe de o parte, unei mișcări de orientare - ca urmare a existenței gradientului de viteză - iar pe de altă parte, agitației termice care tinde să anuleze orientarea. Acest proces de o r i e n t a r e - d e z o r i e n t a r e m o l e c u l a r este asimilat cu un proces de difuzie rotațională ce poate fi tratat în mod analog cu procesul de difuzie translațională (v.Cap.VI).

Considerînd cazul unor particule rigide de formă alungită, Boeder /25/ a ajuns la concluzia că, în curent laminar, astfel de particule sînt supuse unei distribuţii neuniforme dacă se are în vedere unghiul făcut de axa longitudinală a particulei cu linia de curent.

Presupunînd că N este numărul de particule a căror axă longitudinală face cu linia de curent un unghi a cărui valoare este cuprinsă în intervalul φ, $\varphi + d\varphi$, funcţia de distribuţie la care ne-am referit este:

$$\varsigma(\varphi) = \frac{dN}{d\varphi} \qquad (1o,VII)$$

Dacă se face abstracţie de agitaţia termică, funcţia (1o,VII) are valoare maximă pentru $\varphi = o$ şi minimă pentru $\varphi = \frac{\pi}{2}$. Aşadar, în ipoteza simplificatoare a inexistenţei mişcării browniene, particulele rigide avînd forma alungită tind să se orienteze - în curentul laminar - cu axa mare în lungul liniei de curent.

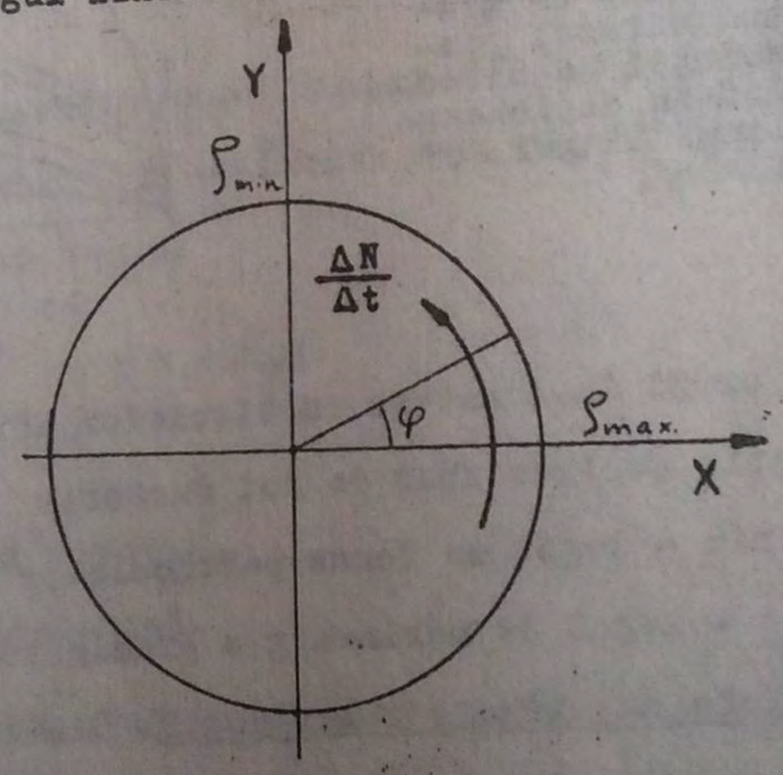


Fig.7.VII. Referitoare la fluxul rotaţional de particule.

Socotind că axa OX este dirijată în lungul liniei de curent (v.fig.7.VII), şi notînd cu $\frac{\Delta N}{\Delta t}$ numărul de particule a căror axă mare traversează planul unghiular φ în direcţia de la $\varsigma(\varphi) = max.$, către $\varsigma(\varphi) = min.$ în unitatea de timp, se poate scrie relaţia:

$$\frac{\Delta N}{\Delta t} = D_r \cdot \frac{d\varsigma}{d\varphi} \qquad (11,VII).$$

asemănătoare, după cum se observă, cu prima lege a lui Fick /26/. In ecuaţia (11,VI) prin D_r s-a notat coeficientul de difuzie rotaţională.

Ca şi coeficientul de difuzie translaţională, c o e f i c i e n t u l d e d i f u z i e r o t a ţ i o n a l a D_r depinde de forma geometrică şi de dimensiunile particulelor aflate în soluţie. Această mărime fizică (D_r) poate fi redată prin relaţia:

$$D_r = \frac{kT}{F} \qquad (12,VII)$$

unde,

F - este coeficientul de frecare rotaţională,

T - temperatura absolută iar

k - constanta lui Boltzmann.

Prin modul cum a fost definită, mărimea $\frac{\Delta N}{\Delta t}$ reprezintă fluxul de particule care tind să se orienteze ca urmare a existenţei curentului laminar şi poate fi pusă sub forma:

$$\frac{\Delta N}{\Delta t} = \omega \cdot \varsigma(\varphi) \qquad (13,VII)$$

în care,

ω - este viteză unghiulară şi

φ - unghiul de orientare.

Pe de altă parte, mărimea $D_r \cdot \frac{d\varsigma}{d\varphi}$ reprezintă de asemenea un flux de particule, dar este vorba despre particule care se opun procesului de orientare datorită existenţei mişcării termice.

In regim staţionar, cînd funcţia $\varsigma(\varphi)$ rămîne constantă în timp sau cînd numărul de particule care se orientează este egal cu numărul de particule care se dezorientează, putem scrie:

$$\omega \cdot \varsigma(\varphi) - D_r \cdot \frac{d\varsigma}{d\varphi} = \text{const.} \qquad (14,VII)$$

Dimpotrivă, în regim nestaţionar, deci cînd funcţia de distribuţie $\varsigma(\varphi)$ nu este constantă în timp, ecuaţia (14,VII) ia forma:

$$\frac{\partial}{\partial\varphi}\left[\omega\cdot\rho(\varphi)-D_r\cdot\frac{d\rho}{d\varphi}\right]=-\frac{\partial\rho}{\partial t} \qquad (15,VII)$$

Dacă redăm viteza unghiulară ω prin expresia

$$\omega=-g\cdot\sin^2\varphi \qquad (16,VII)$$

unde g este gradientul vitezei, ecuaţia (14,VII) poate fi prezentată sub forma:

$$\frac{d\rho}{d\varphi}+G\cdot\rho\cdot\sin^2\varphi=\text{const.} \qquad (17,VII)$$

în care,

$$G=\frac{g}{D_r} \qquad (18,VII)$$

poartă numele de parametru de orientare.

Soluţia ecuaţiei (18,VII) poate fi uşor găsită, dacă este căutată sub forma unei serii de puteri ale parametrului G.

Pentru curenţi laminari de intensitate redusă (G = mic), soluţia ecuaţiei în discuţie este de forma:

$$\rho(\varphi)=\rho_0+G\cdot\rho_1(\varphi)+G^2\cdot\rho_2(\varphi)+G^3\cdot\rho_3(\varphi)+\cdots \qquad (19,VII)$$

Considerînd că orientarea se face doar într-un plan şi că G = mic, Boeder /25/ a găsit pentru (19,VII) forma:

$$\rho(\varphi)=\rho_0\cdot\left[1+\frac{G}{4}\cdot\sin 2\varphi+\frac{G^2}{16}\left(\cos 2\varphi-\frac{1}{4}\cdot\cos 4\varphi\right)+\cdots\right] \qquad (20,VII)$$

Dacă problema se rezolvă în spaţiul tridimensional, aşa cum a făcout Peterlin /27,28/, aceaşi relaţie (19,VII) este redată prin expresia:

$$\rho(\theta,\varphi)=\rho_0\left\{1+\frac{G\cdot b_2}{4}\sin 2\varphi\sin^2\theta+\frac{G^2\cdot b_2}{8}\cdot\left[\frac{1}{3}\cos 2\varphi\,\sin^2\theta+\right.\right.$$
$$\left.\left.+\frac{b_2}{8}\left(\cos 4\varphi\sin^4\theta-\sin^4\theta+\frac{8}{15}\right)\right]+\cdots\right\} \qquad (21,VII)$$

în care,

$$b_0=\frac{1-p^2}{1+p^2},\quad p=\frac{a_1}{a_2}$$ fiind raportul între axele

geometrice ale particulei, $p>1$ dacă particula are forma unui elipsoid

alungit şi $p<1$, dacă particula are forma unui elipsoid turtit.

Atunci cînd parametrul de orientare este atît de mic încît σ^2 poate fi neglijat faţă de σ , relaţia (21,VII) se simplifică mult, luînd în final forma:

$$\varsigma = \varsigma_0(1 + \frac{\sigma b_e}{4} \sin 2\varphi \sin^2\theta) \qquad (22,VII)$$

din care se vede că, dacă $\theta = 90^0$ şi $\varphi = 45^0 = \varphi_m$, funcţia de distribuţie ς ia valoarea maximă. Pe de altă parte, dacă agitaţia termică lipseşte iar curentul laminar este puternic, orientarea particulelor alungite este astfel încît $\varphi_m = o$.

Aşadar, cînd $\sigma \to o$, $\varphi_m \to \frac{\pi}{4}$ iar cînd $\sigma \to \infty$, $\varphi_m \to o$,

Rezultatul calitativ de mai sus poate fi obţinut sub formă analitică, dacă se derivă în raport cu φ relaţia (2o,VII), punînd condiţia ca $\frac{\partial \varsigma}{\partial \varphi}$ să fie zero.

Intr-adevăr, dacă,

$$\frac{\partial \varsigma}{\partial \varphi} = \frac{1}{4}\varsigma_o\sigma(2\cos 2\varphi_m - \frac{\sigma}{2} \sin 2\varphi_m - \frac{\sigma}{4} \sin 4\varphi_m) = o,$$

rezultă imediat că

$$D_r = \frac{1}{4}\cdot g \cdot tg\, 2\varphi_m \qquad (23,VII)$$

relaţie valabilă pentru cazul cînd orientarea se face în plan. Dacă avem în vedere că orientarea se face, de fapt, în spaţiu şi dacă procedăm cu relaţia (21,VII) la fel cum am procedat cu (2o,VII), obţinem:

$$D_r = \frac{1}{6}\cdot g \cdot tg\, 2\varphi_m \qquad (24,VII)$$

rezultat care diferă doar numeric de cel prededent.

Relaţiile (23,VII) şi (24,VII) au importanţă experimentală deosebită întrucît, dacă se măsoară φ_m în condiţiile unui gradient g dat, se poate obţine coeficientul de difuzie rotaţională pentru particule rigide, nesferice care nu reacţionează între ele. Totuşi, trebuie avît în vedere că φ_m este de forma:

$$\varphi_m = \varphi_m(\sigma)$$

numai cînd σ = min, în general, după cum au stabilit Stuart şi Peterlin /28/, unghiul de orientare depinde şi de b_o potrivit relaţiei:

$$\varphi_m = \frac{\pi}{4} - \frac{\sigma}{12}\left[1 - \frac{\sigma}{108}\left(1 + \frac{24}{55} l_{b_o}^2\right) + \dots\right] \qquad (25,VII)$$

Evident, raţionamentele şi rezultatele de mai sus încetează de a fi valabile, dacă particulele aflate în soluţie au formă alungită, dar nu sînt rigide. In cazul polimerilor liniari cu catenă flexibilă, calculul constantei de difuzie rotaţională este mai complex iar pentru stabilirea lui D_r au fost propuse diverse formule /29,30/ în funcţie de modelul molecular a pripri adoptat.

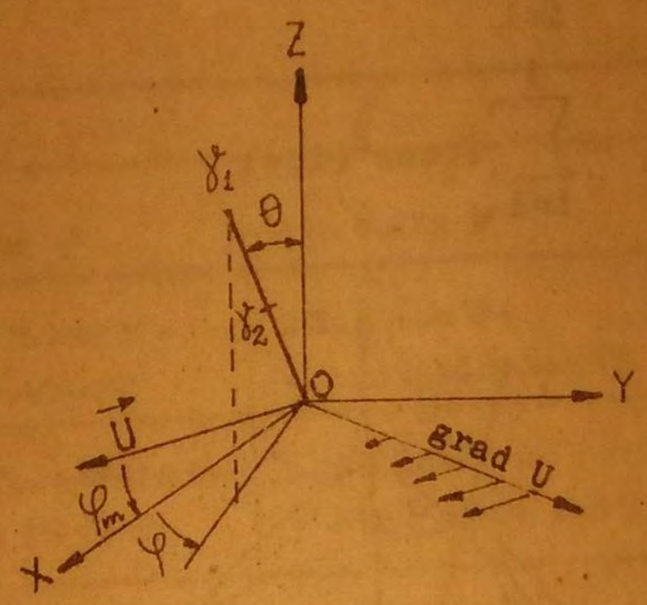
3. ANIZOTROPIA OPTICA A STRATULUI DE SOLUTIE AFLAT IN CURGERE LAMINARA.

La scurtă vreme după apariţia în 1930 a articolelor semnate de Singer /5/. Murlat şi Edsal /6,7/, au început să apară lucrări care se ocupau sub aspect teoretic de unghiul de orientare φ şi de birefringenţa Δn ca funcţii depinzînd de gradientul vitezei.

Rezultate mai importante au fost obţinute şi publicate de W.Kuhn /31/, pentru particule în formă de halteră, de Boeder /25/ şi Haller /32/, pentru particule cu formă de baghetă, de Sadron /33/, Peterlin şi Stuart /27,28/ pentru particule avînd forma unor elipsoizi de revoluţie mult alungiţi.

Să considerăm, în cele ce urmează, că particulele suspendate în lichidul aflat în curgere laminară au forma unor elipsoizi de rotaţie, rigizi şi foarte alungiţi şi că axele lor optice coincid cu axele lor geometrice. Proprietăţile optice ale unei asemenea particule sînt determinate de polarizabilităţile γ_1, γ_2 şi γ_3 cu precizarea că $\gamma_2 = \gamma_3$, dacă particula are simetrie axială.

Spre a putea calcula diferenţa Δn între doi indici de refracţie principali ai stratului de soluţie anizotrop, considerăm sistemul de axe rectangulare fix din figura (8,VII), sistem a cărui axă oZ are



Fig,8,VII. Sistem de axe rectangulare fix, cu axa OZ în direcţia propagării fasciculului luminos investigativ.

direcţia fasciculului luminos investigativ. Axele OX şi OY se aşează în aşa fel încît să coincidă cu cele două secţiuni optice principale ale stratului de soluţie anizotrop. In acest caz, unghiul făcut de axa OX cu direcţia curentului laminar $\vec{U}$ este φ_m, unghi care este egalat de acela pe care axa OY îl face cu vectorul gradient al vitezei.

Poziţia particulei ale cărei axe sînt γ_1, γ_2, γ_3 este stabilită în sistemul de axe fix prin unghiul polar θ şi prin unghiul azimutal φ

In figura (9,VII), sistemul de axe fix este prezentat în interdependenţă cu un sistem de axe (1,2,3) mobil, solidar cu particula.

Dacă sînt cunoscute polarizabilităţile principale $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ ale particulei faţă de direcţiile (1,2,3) care constituie sistemul de axe rectangular mobil, şi dacă se ştie funcţia de distribuţie corespunzătoare $\xi(\theta,\varphi)$, pot fi calculate polarizabilităţile principale γ_x γ_y, γ_z faţă de sistemul de axe fix (X,Y,Z).

Stiind că polarizabilitatea se reprezintă matematic printr-un tensor simetric de ordinul doi, polarizabilităţile particulei, faţă de sistemul de axe fix, pot fi reprezentate prin următoarele relaţii:

$$\gamma_x = \sum_{i=1}^{3} \gamma_i \cos^2(i,x)$$

$$\mathcal{J}^{e}_{y} = \sum_{i=1}^{3} \mathcal{J}^{e}_{i} \cos^2(i,y) \qquad (26,VII)$$

$$\mathcal{J}^{e}_{z} = \sum_{i=1}^{3} \mathcal{J}^{e}_{i} \cos^2(i,z)$$

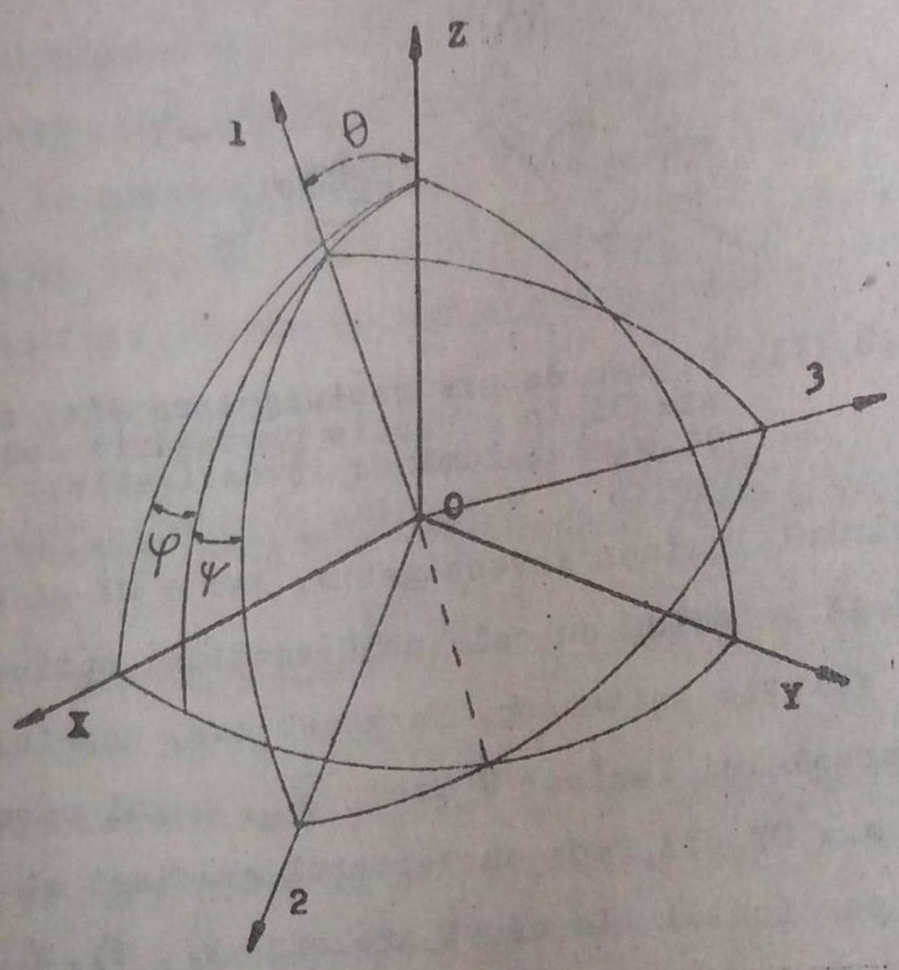


Fig.9.VII. Sistemul de axe mobil (1,2,3) prezentat în conexiune cu sistemul de axe fix (X,Y,Z).

în care, cos(i,x), cos(i,y), cos(i,z) sînt cosinuşii unghiurilor formate de axele (1,2,3) ale triedrului rectangular mobil cu axele (X,Y,Z) ale triedrului rectangular fix, aşa cum se vede în figura (9,VII).

Cosinuşii care tocmai au fost amintiţi, cunoscuţi şi sub denumirea de c o s i n u ş i d i r e c t o r i, pot fi exprimaţi în mod convenabil prin intermediul unghiurilor θ, φ, ψ, folosind tabela de trecere (1.VII).

Tabela (1,VII)

	X	Y	Z
1	$\sin\theta \cdot \cos\varphi$	$\sin\theta \cdot \sin\varphi$	$\cos\theta$
2	$\cos\varphi \cdot \cos\theta \cdot \cos\psi -$ $- \sin\varphi \cdot \sin\psi$	$\sin\psi \cdot \cos\varphi +$ $+ \cos\psi \cdot \sin\varphi \cdot \cos\theta$	$- \sin\theta \cdot \cos\psi$
3	$- \sin\psi \cdot \cos\varphi \cdot \cos\theta -$ $- \cos\psi \cdot \sin\varphi$	$\cos\psi \cdot \cos\varphi +$ $+ \sin\psi \cdot \sin\varphi \cdot \cos\theta$	$\sin\theta \cdot \sin\psi$

Dacă presupunem că particulele rigide de care ne ocupăm au simetrie axială ($\gamma_1 \neq \gamma_2 = \gamma_3$) și că rotirea unor asemenea particule în jurul axei 1 nu modifică proprietățile optice ale sistemului, unghiul azimutal ψ poate lua orice valoare, deci și valoarea zero. Considerînd, prin urmare, în tabele (1,VII) $\psi = o$, relațiile (26.VII) se simplifică mult, putînd fi redate sub forma:

$$\gamma_x = \gamma_2 + (\gamma_1 - \gamma_2) \sin^2\theta \cdot \cos^2\varphi$$

$$\gamma_y = \gamma_2 + (\gamma_1 - \gamma_2) \sin^2\theta \cdot \sin^2\varphi \qquad (27,VII)$$

$$\gamma_z = \gamma_2 + (\gamma_1 - \gamma_2) \cos^2\theta$$

Deoarece urmărim să calculăm anizotropia medie a stratului de lichid aflat în curgere laminară, este suficient să considerăm diferența a două polarizabilități ca funcție de unghiurile θ și φ, diferență pe care apoi să o mediem utilizînd procedeele cunoscute.

In spiritul celor spuse, din (27,VII), obținem imediat:

$$\gamma_x - \gamma_y = (\gamma_1 - \gamma_2) \sin^2\theta \cdot \cos 2\varphi \qquad (28,VII)$$

Pentru efectuarea operației de mediere, considerăm funcția de distribuție (22,VII) în care substituim unghiul φ prin unghiul sumă $\varphi + \varphi_m$, așa cum arată figura (8,VII). După substituția amintită în care am considerat $\varphi_m = \frac{\pi}{4}$, funcția de distribuție (22,VII) devine:

$$\rho(\varphi,\theta) = \rho_0\left[1 + \frac{\sigma\cdot b_0}{4}\cos 2\varphi\cdot\sin^2\theta\right] \qquad (29,VII)$$

Avînd acum şi distribuţia corespunzătoare, media funcţiei (28,VII) se poate scrie sub forma:

$$\overline{\gamma'_x - \gamma'_y} = \frac{1}{4\pi}\cdot\int_{\Omega}(\gamma'_x - \gamma'_y)\cdot\rho(\theta,\varphi)\cdot d\Omega \qquad (30,VII)$$

relaţie în care,

$d\Omega = \sin\theta\cdot d\theta\cdot d\varphi$ - este elementul de unghi

s o l i d

Dacă în (30,VII) înlocuim (28,VII) şi (29,VII), putem evidenţia şi modalitatea concretă de obţinere a anizotropiei medii în cazul cînd parametrul de orientare σ tinde către zero.

In urma precizărilor făcute, putem scrie:

$$\overline{\gamma'_x - \gamma'_y} = \frac{\rho_0}{4\pi}(\gamma'_1 - \gamma'_2)\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\sin^3\theta\cdot\cos 2\varphi\cdot\left[1 + \frac{\sigma}{4}\cos 2\varphi\,\sin^2\theta\right]\cdot d\theta\cdot d\varphi \qquad (31,VII)$$

iar după efectuarea calculelor,

$$\overline{\gamma'_x - \gamma'_y} = \frac{\rho_0}{15}\sigma\cdot b_0(\gamma'_1 - \gamma'_2) \qquad (32,VII)$$

Reamintindu-ne că ne propusesem calculul birefringenţei stratului de soluţie aflat în curgere laminară, facem precizarea că diferenţa între doi indici de refracţie principali $\Delta n = n_x - n_y$ pentru razele luminoase care se propagă în lungul axei OZ (v.fig.8,VII) este nemijlocit legată de media diferenţei polarizabilităţilor particulei faţă de aceleaşi direcţii. In afară de aceasta, la efectuarea calculelor respective, trebuie ţinut seama şi de faptul că forma funcţiei

$$\Delta n = f(\overline{\gamma'_x - \gamma'_y}) \qquad (33,VII)$$

depinde atît de proprietăţile optice ale particulelor studiate cît şi de dimensiunile acestora.

a) <u>Particule mici</u>. Cînd particulele aflate în soluţie au dimensiuni comparabile cu dimensiunile moleculelor de solvent, deci dimensiuni mici, cîmpul luminos real care acţionează asupra particulei este diferit de cîmpul electric mediu macroscopic al undei luminoase care acţionează în soluţie. De acest fapt se ţine seamă prin utilizarea factorului.

$$\frac{3}{n^2+2}$$

în relaţia lui Lorenz - Lorentz:

$$\frac{3}{n^2+2}\cdot(n^2-1) = 4\cdot\pi\cdot N_0\cdot\overline{\gamma} \qquad (34,VII)$$

ce leagă indicele de refracţie al mediului respectiv cu polarizabilitatea medie a particulelor care îl compun.

Aşadar, pentru sistemul binar micromolecular de care ne ocupăm, referitor la direcţiile X şi Y, putem scrie:

$$\frac{n_x^2-1}{n_x^2+2} = \frac{4\pi}{3}\cdot N_0\cdot\overline{\gamma}_x$$

$$\frac{n_y^2-1}{n_y^2+2} = \frac{4\pi}{3}N_0\cdot\overline{\gamma}_y \qquad (35,VII)$$

unde,

N_0 - este numărul de particule pe unitatea de volum.

Ţinînd seama că din (35,VII) se poate obţine

$$\frac{4\pi}{3}N_0(\overline{\gamma_x-\gamma_y}) = \frac{n_x^2-1}{n_x^2+2} - \frac{n_y^2-1}{n_y^2+2} \qquad (36,VII)$$

în care,

$$\frac{n_x^2-1}{n_x^2+2} - \frac{n_y^2-1}{n_y^2+2} = \frac{6\,n\Delta n}{(n^2+2)^2}$$

rezultă că

$$\frac{6\,\pi\cdot\Delta n}{(n^2+2)^2} = \frac{4\pi}{5}N_0(\overline{\gamma^2_x - \gamma^2_y}) \qquad (37,VII)$$

şi, în final,

$$\Delta n = \frac{2\pi\cdot N_0}{n}\cdot\frac{(n^2+2)^2}{9}\cdot(\overline{\gamma^2_x - \gamma^2_y}) \qquad (38,VII)$$

Dacă ne situăm în cazul cînd curentul laminar este slab ($G \to 0$), prin înlocuirea diferenţei medii ($\overline{\gamma^2_x - \gamma^2_y}$) din (32,VII) în (38,VII), găsim:

$$\Delta n = \frac{2\pi N_0}{15\,n}\cdot\frac{(n^2+2)^2}{9}\cdot(\gamma_1 - \gamma_2)\cdot G. \qquad (39,VII)$$

b) <u>Particule mari rigide</u>. Dacă dimensiunile particulelor dizolvate sînt cu mult mai mari decît dimensiunile moleculelor solventului, legătura între indicele de refracţie şi anizotropie este dată de relaţia:

$$n^2 - 1 = 4\pi N_0\cdot\overline{\gamma^2} \qquad (40,VII)$$

Pentru a o adapta la cazul de care ne ocupăm, relaţia (40,VII) trebuie scrisă odată pentru axa OX şi încă odată pentru axa OY după cum urmează:

$$\begin{aligned} n_x^2 - 1 &= 4\pi N_0\cdot\overline{\gamma^2} \\ n_y^2 - 1 &= 4\pi N_0\cdot\overline{\gamma^2} \end{aligned} \qquad (41,VII)$$

Făcînd diferenţa membru cu membru şi considerînd că:

$$n_x + n_y = 2n$$

$$n_x - n_y = \Delta n$$

rezultă imediat că

$$\Delta n = 2\pi N_0\cdot\frac{(\overline{\gamma^2_x - \gamma^2_y})}{n} \qquad (42,VII)$$

Deoarece în cazul particulelor mari factorul de orientare definit prin raportul

$$\frac{\delta}{D_x} = \sigma$$

nu întotdeauna tinde către zero, integrala (3e,VII) nu conduce la (32,VII) ci capătă forma:

$$\overline{\gamma_x - \gamma_y} = (\gamma_1 - \gamma_2) \cdot f(\sigma, b_0) \qquad (43,VII)$$

Aşadar, în cazul particulelor mari, diferenţa medie $(\overline{\gamma_x - \gamma_y})$ din (42,VII) trebuie înlocuită cu egalul ei din (43,VII), operaţie după care se poate scrie:

$$\Delta n = 2\pi N_0 \cdot \frac{(\gamma_1 - \gamma_2)}{n} \cdot f(\sigma, b_0) \qquad (44,VII)$$

unde,

$$f(\sigma, b_0) = \frac{\sigma b_0}{15} \left[1 - \frac{\sigma}{72} \left(1 + \frac{6}{35} \cdot b_0^2 + \dots \right) \right]$$

sau, sub formă completă:

$$f(\sigma, b_0) = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} f(\theta, \varphi) \cdot \cos 2\varphi \cdot \sin^3 \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi \qquad (45,VII)$$

După cum arată relaţia (44,VII), mărimea birefringenţei particulelor (macromoleculelor) aflate în soluţie este definită de produsul a doi factori:

- cel optic $\frac{2\pi N_0}{n}$
- şi cel mecanic $f(\sigma, b_0)$

Referitor la anizotropia polarizabilităţii $(\gamma_1 - \gamma_2)$ a particulelor aflate în soluţie, trebuie menţionat faptul că, în general, această mărime optică are două componente:

- anizotropia proprie, internă sau intrinsecă $(\gamma_1 - \gamma_2)_i$
- şi anizotropia formei $(\gamma_1 - \gamma_2)_f$

Anizotropia internă este o urmare directă a modului de organizare a atomilor în macroparticulele aflate în soluţie. In cazul cînd aceste macroparticule au dimensiuni suficient de mari, li-se poate ataşa

un indice de refracţie; dacă particulele sînt şi optic-anizotrope, indicele de refracţie în discuţie are valori diferite pe direcţii diferite.

Anizotropia formei apare în cazul particulelor a căror formă este lipsită de simetrie sferică şi al căror indice de refracţie diferă de indicele de refracţie al solventului. In particular, după cum a arătat Maxwell /34,35/, o macroparticulă cu forma unui elipsoid alungit de rotaţie, ale cărui axe dielectrice coincid cu cele geometrice, cufundată într-un solvent cu indice de refracţie n_s , se polarizează uniform dar anizotrop, dacă soluţia se află într-un cîmp electric uniform. In acest caz, polarizabilităţile principale γ_1 şi $\gamma_2 = \gamma_3$ după două axe ale elipsoidului pot fi redate prin relaţiile:

$$\gamma_1 = \frac{n_1^2 - n_s^2}{4\pi + \frac{n_1^2 - n_s^2}{n_s^2} \cdot L_1} \cdot v \qquad (46,VII)$$

$$\gamma_2 = \frac{n_2^2 - n_s^2}{4\pi + \frac{n_2^2 - n_s^2}{n_s^2} \cdot L_2} \cdot v \qquad (47,VII)$$

în care,

v - este volumul elipsoidului,

L_1 şi L_2 - sînt coeficienţii de formă

Pentru elipsoidul de rotaţie alungit

($p > 1$, p - reprezentînd raportul axelor elipsoidului),

$$L_1 = \frac{4\pi}{3}(1 - 2e)$$

$$L_2 = \frac{4\pi}{3}(1 + e) = L_3 \qquad (48,VII)$$

unde,

$$e = \frac{1}{4(p^2-1)}\left[2p^2 + 4 - \frac{3p}{\sqrt{p^2-1}} \ln\left(\frac{p + \sqrt{p^2-1}}{p - \sqrt{p^2-1}}\right)\right]$$

Pentru sferă $e = e$, deci:

$$L_1 = L_2 = \frac{4\pi}{3}$$

în cazul baghetei $e = \frac{1}{2}$ şi

$$L_1 = e,\ L_2 = 2\pi$$

In baza relaţiilor (46,VII) şi (47,VII) se poate scrie:

$$\gamma_1 - \gamma_2 = \left[\frac{n_1^2 - n_s^2}{4\pi + \frac{n_1^2 - n_s^2}{n_s^2} L_1} - \frac{n_2^2 - n_s^2}{4\pi + \frac{n_2^2 - n_s^2}{n_s^2} L_2} \right] . v \qquad (49,VII)$$

iar după un calcul simplu:

$$\gamma_1 - \gamma_2 = \frac{4\pi(n_1^2 - n_2^2) + \frac{(n_1^2 - n_s^2)(n_2^2 - n_s^2)}{n_s^2}(L_2 - L_1)}{(4\pi + \frac{n_1^2 - n_s^2}{n_s^2} L_1)(4\pi + \frac{n_2^2 - n_s^2}{n_s^2} L_2)} . v \qquad (50,VII)$$

Dacă în (50,VII) se notează numitorul prin $\mathcal{N}$, se poate scrie:

$$\gamma_1 - \gamma_2 = \frac{4\pi(n_1^2 - n_2^2)}{\mathcal{N}} . v + \frac{\frac{(n_1^2 - n_s^2).(n_2^2 - n_s^2)}{n_s^2}(L_2 - L_1)}{\mathcal{N}} . v \qquad (51,VII)$$

relaţie care, după cum se observă, este de forma:

$$\gamma_1 - \gamma_2 = (\gamma_1 - \gamma_2)_e + (\gamma_1 - \gamma_2)_f \qquad (52,VII)$$

Prin relaţiile (51,VII) şi (52,VII), anizotropia polarizabilităţilor principale $(\gamma_1 - \gamma_2)$ este redată în două moduri diferite, deci, termenii corespunzători din cele două relaţii pot fi identificaţi şi

pupi sub forma:

$$(\gamma_1 - \gamma_2)_e = \frac{4\pi(n_1^2 - n_s^2)}{\mathcal{N}} . v \qquad (53,VII)$$

$$(\gamma_1 - \gamma_2)_f = \frac{(n_1^2 - n_s^2)(n_2^2 - n_s^2)(L_2 - L_1)}{n_s^2 \cdot \mathcal{N}} \cdot v \qquad (54,VII)$$

Semnul algebric al anizotropiei proprii $(\gamma_1 - \gamma_2)_o$ este dat, în final, de semnul diferenței

$$n_1^2 - n_2^2$$

aceasta putînd fi atît negativă cît și pozitivă. Anizotropia formei $(\gamma_1 - \gamma_2)_f$, poate fi numai pozitivă deoarece întotdeauna $L_2 > L_1$.

După cum arată experiența, indicii de refracție ai particulei pe direcțiile 1 și 2 (n_1 și n_2) sînt aproximativ egali, de aceea scriind că

$$n_1 + n_2 = 2n \quad \text{și}$$

notînd $n_1 - n_2 = \Delta n$ relațiile (53,VII) și (54,VII) pot fi prezentate sub formele:

$$(\gamma_1 - \gamma_2)_o = \frac{8\pi \cdot n \cdot \Delta n}{\mathcal{N}} \cdot v \qquad (55,VII)$$

$$(\gamma_1 - \gamma_2)_f = \frac{(n^2 - n_s^2)(L_2 - L_1)}{n_s^2 \cdot \mathcal{N}} \cdot v \qquad (56,VII)$$

Formula (56,VII) arată că dacă polimerul sau particulele coloidale se află într-un solvent îndeplinind condiția $n_s = n$, n_s - fiind indicele de refracție al solventului, anizotropia formei se anulează și apare posibilitatea practică de a obține separat anizotropia proprie $(\gamma_1 - \gamma_2)_o$ a particulelor sau polimerului din soluție.

Tehnica birefringenței în curent laminar, aplicată soluțiilor conținînd molecule presupuse rigide, este folosită în principal pentru a identifica și caracteriza structurile baghetiforme sau elipsoidale mult alungite. Între studiile făcute utilizînd tehnica amintită asupra virusului mozaicului tutunului, trebuie amintite studiile făcute de V.N.Tzvetkov și de colaboratorii săi /9,36/.

c) Particule mari deformabile. Compuşii macromoleculari înalţi cu catenă liniară flexibilă pot forma în soluţie, în funcţie de calitatea termodinamică a solventului, ghemuri macromoleculare mai mult sau mai puţin compacte. Un astfel de ghem macromolecular, considerat ca avînd formă nesferică, dacă se află în curent laminar, este supus în acelaşi timp unei mişcări de orientare şi unei tensiuni deformatoare. In asemenea cazuri, cînd particulele aflate în soluţie se pot simultan şi orienta şi deforma, teoria ca şi interpretarea datelor experimentale se complică mult.

Pentru studierea comportamentului hidrodinamic al polimerilor liniari cu catena flexibilă aflaţi în soluţie, au fost propuse diverse modele moleculare între care merită a fi amintite următoarele:

- haltera elastică, adică deformabilă, model propus de Kuhn şi Hermans /37,38/,
- sfera elastică, model propus de Cerf /39/,
- modelul sublanţurilor gaussiene, propus de Zimm /40,41/.

Primul dintre modelele moleculare la care ne-am referit, anume acela propus de către Kuhn şi Hermans, aproximează mulţumitor forma reală a ghemurilor statistice macromoleculare aflate în soluţie. Această afirmaţie se bazează pe faptul că rezultatele teoriei matematice a curentului laminar de soluţie ce conţine macroparticule (macromolecule) avînd forma de halteră deformabilă sînt confirmate experimental neaşteptat de bine.

Conform ipotezei făcute de Kuhn, forţa hidrodinamică acţionează asupra macroparticulei-halteră doar în punctele de la extremităţi, şi numai pe un sfert din întreaga masă moleculară a polimerului. In acest fel, dacă lichidul micromolecular ce înconjoară haltera se deplasează cu viteza U, la fiecare din cele două extremităţi ale halterei deformabile acţionează forţa hidrodinamică:

$$F = \frac{1}{4} \cdot \lambda \cdot L \cdot \eta_{\circ} \cdot U \qquad (57,VII)$$

unde,

η_o - este vîscozitatea solventului,

L - lungimea de contur a lanţului macromolecular,

λ - coeficient ce caracterizează rezistenţa hidrodinamică întîmpinată de unitatea de lungime din lanţul macromolecular care s-ar mişca cu o viteză egală cu unitatea, într-un lichid micromolecular a cărui vîscozitate ar fi egală cu unitatea.

Uneori, ecuaţia (57,VII) este pusă sub o formă simplificată:

$$F = \mathfrak{F} U \qquad (58,VII)$$

în care,

$\mathfrak{F}$ - este coeficientul de frecare al capătului de lanţ,

U - fiind viteza relativă cu care capătul de lanţ se mişcă faţă de lichidul micromolecular înconjurător.

O altă modalitate de simplificare a lucrurilor a fost găsită de Cerf /39/ care a propus aproximarea ghemului statistic macromolecular real printr-o sferă deformabilă, uşurînd astfel în mod sensibil calculele matematice necesare. Făcînd uz de modelul amintit, Cerf a demonstrat că, chiar în cazul unor gradienţi mici ai vitezei, sfera elastică trece - prin deformare - într-un elipsoid alungit de rotaţie, elipsoid ale cărui axe sînt orientate sub unghiul de 45° faţă de liniile curentului.

Modelul macromolecular al sublanţurilor gaussiene propus de Zimm /4o/ se consideră mai elaborat, mai aproape de realitate. In loc să repartizeze toate segmentele lanţului macromolecular doar în două puncte aflate la distanţa h, h - fiind lungimea halterei, Zimm împarte lanţul macromolecular în subunităţi liberarticulate, ţinînd astfel seama de elasticitatea caracteristică a macromoleculei filiforme şi de mişcarea termică ignorată de modelele precedente.

Preluînd modelul sublanţurilor gaussiene avansat de Zimm /4o/, Cerf /41,45/ a revenit asupra teoriei birefringenţei în curent laminar introducînd o nouă definiţie a vîscozităţii interne macromoleculare. Spre exemplu, Cerf defineşte vîscozitatea internă pe baza forţelor defor-

matoare ale unei porţiuni de lanţ (sublanţul gaussian) şi nu ale întregului lanţ macromolecular ca în teoria lui Kuhn /37/.

Intrucît vîscozitatea internă trebuie să se manifeste doar în timpul deformării lanţului molecular şi nu trebuie să apară deloc în mişcarea de rotaţie sau de translaţie a macromoleculei ca întreg de sine stătător, Cerf a introdus un sistem de coordonate aflat în mişcare odată cu întreaga macromoleculă.

Drept măsură a mişcării deformaţionale din molecula filiformă serveşte, potrivit lui Cerf /41/, deplasarea relativă a unui capăt al sublanţului gaussian faţă de celălalt capăt al aceluiaş sublanţ. Dacă în mişcarea sa rotaţională capătul j al sublanţului se deplasează cu viteza liniară $\vec{v}_j$ iar celălalt capăt al sublanţului (j+1) se deplasează în sens invers cu viteza $\vec{v}_{j+1}$, asupra capătului (j+1) acţionează forţa de frecare internă dată de relaţia:

$$\vec{F} = - \eta_i (\vec{v}_{j+1} - \vec{v}_j) \qquad (59,VII)$$

unde,

η_i - este coeficientul de frecare internă a macromoleculei, coeficient nedepinzînd de lungimea lanţului macromolecular.

Dacă macrolanţul este "îngheţat", adică dacă este absolut rigid, macromolecula ca întreg poate avea doar mişcări de rotaţie sau de translaţie, în acest caz $\vec{v}_{j+1} = \vec{v}_j = 0$. Aşadar, dacă în teoria lui Kuhn măsura deformării lanţului macromolecular este dată de modificarea distanţei h dintre capetele lanţului indiferent dacă au avut sau nu loc modificări conformaţionale în lanţ, în teoria lui Cerf asemenea modificări sînt urmate întotdeauna de apariţia forţelor de frecare internă.

Aşadar, cînd vîscozitatea internă η_i a macromoleculei filiforme este foarte mare în comparaţie cu vîscozitatea η_0 a solventului pur, catena macromoleculară aflată în curentul laminar, practic, nu se deformează şi anizotropia optică măsurată este datorată exclusiv fenomenului de orientare. In acest caz, valoarea caracteristică a unghiului

de orientare

$$\left[\frac{\varphi}{g}\right] = \lim_{g \to 0} \frac{d\varphi}{dg} \qquad (6o,VII)$$

în care,

$$\varphi = \frac{\pi}{4} - \varphi_m \qquad (v.rel.24,VII)$$

este legată de masa moleculară a particulelor rigide prin relaţia /9,45/:

$$a \cdot \frac{M \cdot [\eta] \eta_o}{RT} = \left[\frac{\varphi}{g}\right] \qquad (61,VII)$$

unde,

$[\eta]$ - este vîscozitatea caracteristică a soluţiei,

M - masa moleculară a solutului,

η_o - vîscozitatea solventului

a - parametru care depinde de modelul molecular ales şi de intensitatea interacţiunilor hidrodinamice între diferitele segmente statistice ale lanţului macromolecular.

In cazul cînd catena macromoleculară este caracterizată prin elasticitate înaltă, deci cînd are vîscozitate internă foarte mică în comparaţie cu vîscozitatea solventului pur, teoria lui Cerf /41,42,45/ dă, pentru aceeaşi valoare caracteristică a unghiului de orientare,

$$\left[\frac{\varphi}{g}\right] = a \cdot \frac{M \cdot [\eta] \cdot \eta_o}{RT} + b \cdot \frac{S \cdot \bar{h}^2}{RT} \qquad (62,VII)$$

unde,

$\bar{h}^2$ - este distanţa pătratică medie între capetele lanţului macromolecular,

R,k,T - sînt constanta universală a gazelor, constanta lui Boltzmann şi respectiv temperatura absolută,

S - o constantă caracterizînd vîscozitatea internă

b - un parametru care depinde de intensitatea interacţiunilor dintre diferitele segmente ale lanţului macromolecular. Pentru

interacţiuni hidrodinamice slabe, a = 0,2; b = 0,0062. Pentru interacţiuni hidrodinamice puternice, a = 0,1; b = 0,0045.

Dacă se reprezintă grafic valoarea caracteristică a unghiului de orientare $\left[\frac{\varphi}{g}\right]$ în funcţie de $M.[\eta].\eta_0$ pentru o soluţie conţinînd macromolecule care se pot atît orienta cît şi deforma în curentul laminar, se obţine un grafic de forma celui din figura (1o,VII).

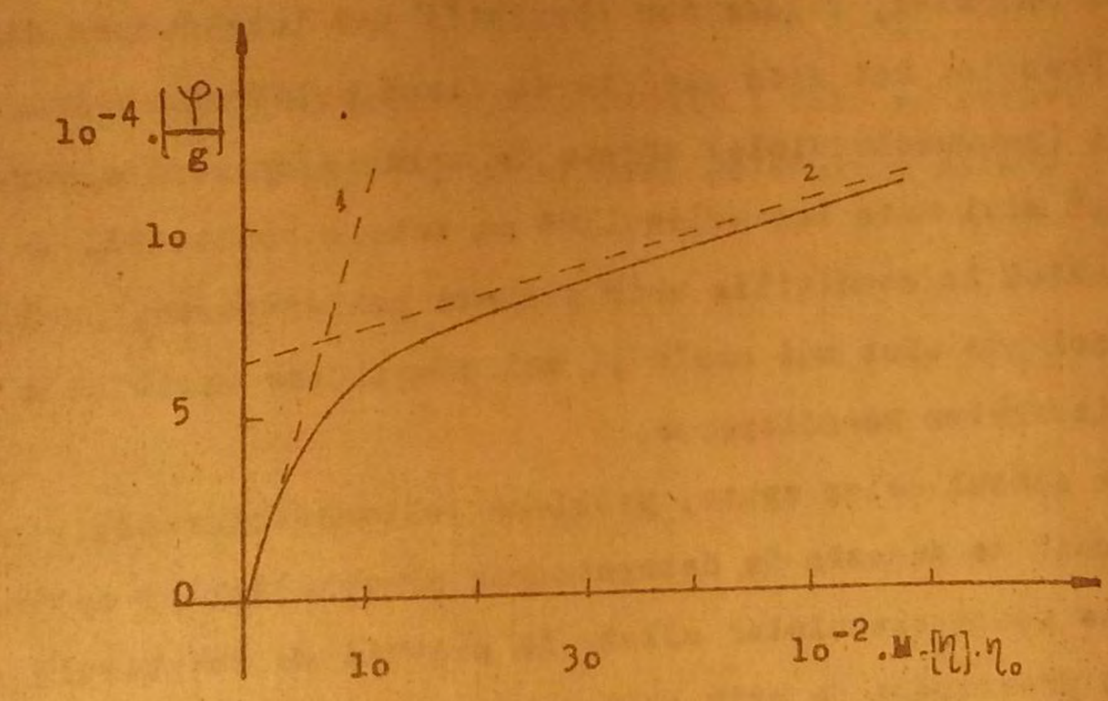


Fig.1o.VII. Variaţia experimentală a mărimii $\left[\frac{\varphi}{g}\right]$ în funcţie de produsul $M.\eta_0[\eta]$ pentru o soluţie conţinînd macromoleoule care se pot atît orienta cît şi deforma.

După cum se vede pe figura amintită, cînd în soluţia ce curge laminar se află particule rigide, ($\eta_0 << \eta_i$), anizotropia optică apărută este datorată exclusiv fenomenului de orientare (tangenta 1). In cazul contrar, cînd polimerul aflat în soluţie ce curge laminar are catena forate flexibilă iar vîscozitatea solventului este mare ($\eta_0 >> \eta_i$), anizotropia optică a stratului laminar lichid este de natură pur deformaţională (tangenta 2).

Aşadar, cele două rezultate fundamentale ale teoriei lui Cerf, concentrate în relaţiile (61,VII) şi (62,VII) pot servi drept criteriu

de bază în rezolvarea problemei privind rigiditatea sau deformabilitatea macromoleculelor aflate în soluţie /46 - 51/.

4. INFLUENTA POLIMOLECULARITATII ASUPRA ANIZOTROPIEI OPTICE A STRATULUI LAMINAR DE SOLUTIE.

Legităţile şi formulele discutate în paginile anterioare ale acestui capitol s-au referit la sisteme idealizate conţinînd particule mari sau mici, rigide sau flexibile dar întotdeauna dimensional-identice. Practic, mai ales cînd se studiază polimeri obţinuţi sintetic, particulele (macromoleculele) aflate în soluţie nu sînt dimensional uniforme şi nici masa lor moleculară nu este o constantă. In astfel de condiţii, adică în condiţiile unor sisteme polidisperse, problemele ce trebuie rezolvate sînt mai ample şi mai complicate decît cele întîlnite în cazul sistemelor monodisperse.

In sensul celor spuse, problema polimolecularităţii solutului şi rolul jucat de aceasta în determinarea proprietăţilor optice şi hidrodinamice ale macromoleculelor aflate în soluţie au constituit şi constituie încă preocupări de prim ordin pentru mulţi dintre fizicienii şi chimiştii polimerişti.

Printre cei care s-au ocupat detaliat de polimolecularitate şi de influenţa acesteia asupra anizotropiei optice a stratului de soluţie aflat în curgere laminară, trebuie numărat, în primul rînd, C.Sadron /52,53/. Acesta a demonstrat că polimolecularitatea solutului poate conduce, atît pentru unghiul de orientare χ, cît şi pentru birefringenţa Δn, la dependenţe anormale de mărimea g a gradientului vitezei curentului laminar. Sensul fizic al dependenţelor anormale amintite poate fi înţeles, dacă se are în vedere că la gradienţi de viteză mici, se orientează în primul rînd particulele mari, în timp ce contribuţia particulelor mici la birefringenţa orientaţională creşte odată cu creşterea lui g.

Presupunînd că specia i de particule aflate în curentul laminar determină apariţia unei anizotropii optice ca şi cînd celelalte specii

j,k,l,..., ar lipsi din soluţie, Sadron a conchis că birefringenţa Δn şi unghiul extincţie φ pot fi exprimate, sub forma cea mai generală, prin relaţiile:

$$\Delta n^2 = (\sum_i \Delta n_i \cdot \sin 2\varphi_i)^2 + (\sum_i \Delta n_i \cdot \cos 2\varphi_i)^2 \qquad (63,VII)$$

şi

$$\operatorname{tg} 2E = \frac{\sum_i \Delta n_i \sin 2\varphi_i}{\sum_i \Delta n_i \cdot \cos 2\varphi_i} \qquad (64,VII)$$

sumarea făcîndu-se în raport cu indicele i care se referă la acele particule (macromolecule) a căror masă moleculară este M_i.

BIBLIOGRAFIE

1. J.C.Maxwell, Collected papers, Cambridge Univ.Press, 2, 379,(189o).
2. J.C.Maxwell, Proc.Roy.Soc., London, A22, 46,(1873).
3. H.Freundlich, Z.f.Elektrochemie, 22, 27,(1916).
4. H.Freundlich, F.Stepelfeld, H.Zocher, Z.Phys.Chem., 114, 161,19o, (1925).
5. R.Singer, Z.Physik.Chem., A15o, 257,(193o).
6. A.L.Murlat, J.T.Edsal, J.Biol.Chem., 89, 315, 351,(193o).
7. A.L.Murlat, J.T.Edsal, Trans Faraday Soc., 26, 837,(193o).
8. V.N.Tsvetkov, A.I.Petrova, I.Ia.Peddubnji, J.F.Himii, 24, 994,(195o).
9. V.N.Tsvetkov, B.E.Eskin, C.Ia.Frenkel, "Struktura macromolekul v rastverah", Nauka, Moskva,(1964).
1o. J.T.Edsal, A.Rich, M.Goldstein, Rev.Sci.Instr., 23, 846,(1952).
11. H.G.Jerard, Chem.Rew., 59, 345,(1959).
12. E.V.Frisman, V.N.Tsvetkov, J.E.T.F., 23, 69o,(1952).
13. E.V.Frisman, V.N.Tsvetkov, J.T.F., 25, 448,(1955).
14. A.Peterlin, H.A.Stuart, Physik der Hochpolym., 2, 569,(1953).
15. J.Leray, J.Chim.Phys., 52, 755,(1955).
16. E.V.Frisman, Siuy Mao, B.M.C., 3, 276,(1961).
17. W.Buchheim, H.A.Stuart, H.Meutz, Z.der Physik, 112, 4o7,(1939).
18. G.Sivessy, Handbuch der Physik, 19, 918,(1928).
19. D.Brace, Phys.,Rew., 18, 7o,(19o4).
2o. R.Setlow, E.Pollard, "Molecular Biophysics", London,(1962).
21. H.Morawetz, "Macromolecules in Solution", Interscience Publish, New York,(1965).
22. D.Verlander, R.Walter, U.Kirchner, J.Fischer, A 152, 1756,(1932). Z.Physik, Chem., A 118, 1,(1925), A 152, 47,(1931).
23. C.Sadron, J.Phys.Radium, 7, 263,(1936).
24. R.Singer, H.Gross, Z.Phys.Chem., A 165, 161,(1933).
25. P.Beeder, Z.Physik, 75, 258,(1932).
26. A.Fick, Ann der Physik Chemie, 94, 59,(1855).
27. A.Peterlin, Z.der Physik, 111, 232,(1938).
28. A.Peterlin, H.Suart, Z.der Physik, 112, 1, 129,(1939).
29. W.Kuhn, H.Kuhn, Helv.Chim.Acta, 28, 97,(1945).
3o. J.Risemnn, J.G.Kirchwood, J.Chem.Phys., 17, 442,(1949).
31. W.Kuhn, Z.der Physik, A 161, 1427, 1932, Kolloid Z., 62, 269,(1933).

32. W.Haller, Kolloid Z., 61, 26,(1932).
33. C.Sadron, J.Phys.Radium, 8, 481,(1937); 9, 381,(1938).
34. J.C.Maxwell, "Treatise on Electricty and Magnetism", London, p.65, (1863).
35. J.Stratton, "Teoria Elektromagnetisma", Moskow,(1948).
36. V.N.Tsvetkov, in Newer Meteds of Polymer Chacterization, Interscience Publish. In., New York,(1964).
37. W.Kuhn, H.Kuhn, Helv.Chim.Acta, 26, 1394,(1943); 28, 1533,(1945). J.Colloid.Sci., 3, 11,(1948).
38. J.J.Hermans, Physika, 1e, 777,(1943); Rec.Trav.Chim., 63, 25,(1944)
39. R.Cerf, C.R.Acad.Sci., Paris, 226, 1586,(1948); 227, 1221,(1352), (1948).
4e. B.H.Zimm, J.Chem.,Phys., 24, 269,(1956).
41. R.Cerf, C.R.Acad.Sci., Paris, 24e, 531,(1955); 241, 496,(1955); 243, 1875,(1956). J.Polym.Sci., 2e, 216,(1956); 23, 125,(1957).
42. R.Cerf. Advances in Polym.Sci., 1, 382,(1959).
43. J.Kirkwood, J.Riseman, J.Chem.Phys., 16, 565,(1948).
44. V.A.Karghin, G.L.Sleninskii, J.Fiz.Him., 23, 563,(1948).
45. R.Cerf, J.Phys. Radium. 19, 122,(1958).
46. J.Leray, C.R.Acad.Sci., Paris, 241, 1741,(1955). J.Polym.Sci, 23, 167,(1957); J.Chim.Phys., 37, 323,(1960).
47. V.N.Tsvetkov, V.P.Dudtov, B.M.C., 6, 16,(1964).
48. M.Copic, J.Chem.Phys., 26, 1382,(1957).
49. R.Koyama, J.Phys.Soc.Japan, 16, 1366,(1961).
5e. C.N.Penkov, E.I.Riumtev, B.M.C., 6, 964,(1964).
51. V.N.Tsvetkov, M.G.Vitovskaia, C.Ia.Liubina, B.M.C., 4, 577,(1962).
52. C.Badren, J.Phys.Radium, 9, 381,(1938).
53. C.Sadron, H.Mosimann, J.Physique, 9, 384,(1938).
54. J.Leray, G.Cheibling, C.A.Acad.Sci, 251, 349,(1960).
55. C.Sadron, J.Chim.Phys., 58, 877,(1961).
56. G.Beeckel, I.Genzeing, G.Well, H.Benoit, J.Chim.Phys., 59, 999,(1962).
57. M.Wallach, H.Benoit, J.Polym.Sci., 57, 41,(1962).
58. D.Jordan, T.Kurucsev, Polymer, 1, 202,(1960).
59. V.Tsvetkov, J.Polym. Sci,. 57, 727,(1962).
6e. J.J.Yang, J.Amer,Chem.Soc., 83, 1316,(1961).
61. E.V.Frisman, M.A.Sibileva, B.M.C., 3, 1284,(1961).

CUPRINS

pag.

CAPITOLUL I. FRACTIONAREA POLIMERILOR 3
1. Metode de fracţionare preparativă 4
2. Metode de fracţionare analitică 6
3. Consideraţii teoretice asupra separarării fazelor 8
4. Condiţiile de separare a fazelor 15
5. Sisteme ternare 18
6. Compuşi macromoleculari polidisperşi 21
7. Funcţii de distribuţie 23
8. Realizarea experimentală a fracţionării 25
9. Stabilirea funcţiilor de distribuţie 29
BIBLIOGRAFIE 36

CAPITOLUL II. VISCOZIMETRIA 38
1. Mase moleculare medii 38
2. Baza teoretică a metodei viscozimetrice 42
3. Vîscozitatea de gradient. Cazul soluţiilor diluate 53
4. Vîscozitatea intrinsecă şi utilizarea ei la determinarea masei moleculare 57
BIBLIOGRAFIE 62

CAPITOLUL III. DIFUZIA LUMINII 64
1. Elemente de teorie a difuziei luminii 64
2. Difuzia luminii în sisteme cu particule mici 67
3. Soluţii diluate conţinînd substanţe cu moleculă mică 7o
4. Soluţii cu particule mari 75
5. Estimarea gradului de polimolecularitate prin metoda difuziei luminii 92
BIBLIOGRAFIE 96

CAPITOLUL IV. OSMOMETRIA 97
1. Expresia termodinamică a presiunii osmotice 97
2. Confruntarea teoriei cu experienţa 1o3
3. Metodica măsurătorilor osmometrice 1o7
4. Membrane osmometrice 112
5. Osmometre 113
BIBLIOGRAFIE 119

CAPITOLUL V. SEDIMENTAREA 121
1. Bazele fenomenului de sedimentare 121
2. Principiul constructiv al ultracentrifugii 122
3. Viteza de sedimentare 123
4. Echilibrul difuzie-sedimentar 127
5. Metoda echilibrului incomplet 135
6. Funcţii de distribuţie după masa moleculară stabilite experimental 138
7. Separarea difuziei de polimolecularitate 143
8. Masă moleculară medie dub formă generală 145
BIBLIOGRAFIE 152
CAPITOLUL VI. DIFUZIA TRANSLATIONALA 154
1. Legile lui Fick. Coeficientul de difuzie 154
2. Stabilirea experimentală a coeficientului de difuzie 160
3. Difuziometrul Tzvetkov 164
4. Coeficientul de difuzie ca funcţie de concentraţie 172
BIBLIOGRAFIE 177
CAPITOLUL VII. BIREFRINGENTA IN CURENT LAMINAR 178
1. Tehnica experimentală privind birefringenţa în curent laminar 179
2. Unghiul de extincţie şi constanta de difuzie rotaţională 183
3. Anizotropia optică a stratului de soluţie aflat în curgere laminară 192
4. Influenţa polimolecularităţii asupra anizotropiei optice a stratului laminar de soluţie 208
BIBLIOGRAFIE 210

Vprso

Bun de tipar 16-XI-988 Apărut Decembrie 1988

Tiraj 163 Coli tipar (Fasc.) 1o

Tipar executat sub comanda nr. 46
Tipografia Universităţii Bucureşti

Cursul este destinat studenților de la Facultatea de Fizică, anul IV și V, secția de specializare Fizica Polimerilor.

Textul a fost analizat în colectivul de catedră care s-a declarat de acord cu multiplicarea în actuala redactare a fost avizat și aprobat de către conducerea facultății de Fizică, precum și de conducerea Universității din București.